I.

ÜBER DIE UMWANDLUNG

VON

FARBBASEN

IN

PSEUDOAMMONIUM-HYDRATE, -CYANIDE

UND -SULFONSÄUREN.

II.

ÜBER CYANOFORM.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 15. DEZEMBER 1899

VON

GUSTAV OSSWALD

AUS ZABRZE (OBER-SCHLESIEN).

ACAD. LUGD. BAT BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1900.

HERRN

APOTHEKER CARL SCHMIDT

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* vom April 1898 bis Oktober 1899 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

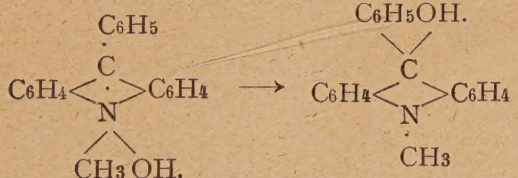
Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch

sage ich für die mir bei Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtigen Dank.

Über die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide und -Sulfonsäuren.

Wie *A. Hantzsch* und *Kalb*[1]) gefunden haben, werden aus den Halogenalkylaten der Acridinreihe zuerst die echten, dem Kali gleichwertigen, sehr stark dissociierten Ammoniumbasen erhalten, welche sich aber in wässeriger Lösung sehr rasch in isomere, wasserunlösliche Nichtelektrolyte umwandeln. Letztere entstehen durch Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff an ein Kohlenstoffatom unter Lösung einer mehrfachen oder ringförmigen Bindung; diese bisher für echte Ammoniumhydrate gehaltenen Stoffe sind als Pseudoammoniumhydrate bezeichnet worden und sind thatsächlich Carbinole:

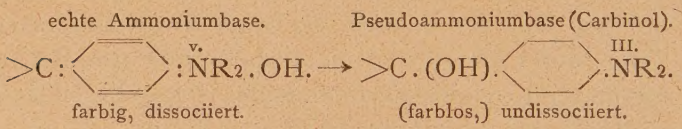


Methylphenylacridiniumhydroxyd. Methylphenylacridol.

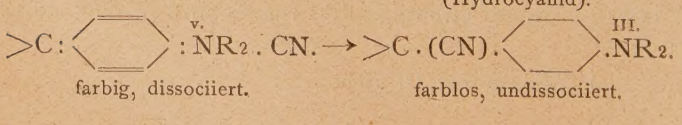
Ganz ähnliche Erscheinungen finden sich, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, bei sehr vielen Farbstoffen vom Typus chinoider Ammoniumsalze. Die aus ihnen entstehenden Basen sind primär echte,

[1]) Berl. Berichte 32. 3109.

farbige Ammoniumbasen vom Dissociationsgrade des Kalis, deren Ammonium-Jon also noch die ursprüngliche chinoide Atomgruppierung besitzt; aber die meisten dieser Basen wandeln sich in derselben Weise wie die echten Acridiniumbasen bereits in Lösung mehr oder minder rasch in nicht leitende, nicht lösliche, farblose „Pseudo-Farbstoffbasen“ um, welche vielfach (aber nicht immer) z. B. in der Triphenylmethanreihe mit den bereits bekannten Carbinolen identisch sind. Aehnlich wie in der Acridinreihe die Meso-Bindung aufgehoben wird, so wird hier die chinoide Bindung in die gewöhnliche Benzolbindung verwandelt, was sich für die wichtigsten hierher gehörigen Farbstoffbasen folgendermassen darstellen lässt:



Entsprechend der Umlagerung der Hydroxylverbindungen verhalten sich auch die Cyanverbindungen; aus den echten farbigen Ammoniumchloriden entstehen zuerst in Wasser lösliche, völlig dissociierte und etwas hydrolysierte Ammoniumcyanide, welche dem Kaliumcyanid durchaus entsprechen und sich langsam in indifferente, nicht leitende und nicht in Wasser lösliche Cyanide, — die zum Teil bereits bekannt waren —, umwandeln:



Das Cyan wandert also in demselben Sinne wie das Hydroxyl.

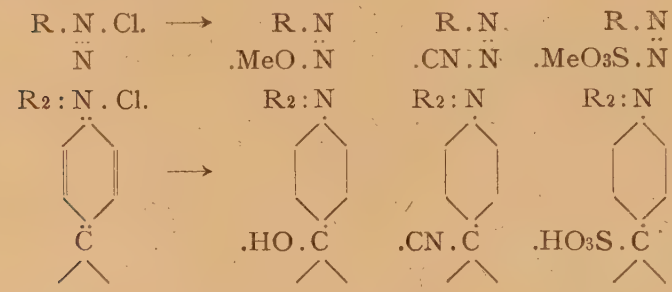
Endlich ist es auch gelungen, Schwefeldioxydadditionsprodukte aus einigen Farbstoffen herzustellen, welche nicht farbig sind, also nicht dem chinoiden Ammoniumtypus, sondern nur dem farblosen Carbinoltypus entsprechen können und damit die den Hydroxyl- bezw. Cyanderivaten des Pseudotypus konstitutiv entsprechenden „Pseudoammoniumsulfite“ darstellen. Sie besitzen also nicht die Konstitution echter, chinoider Ammoniumsulfite (1), welche farbig sein müssten, sondern die von Sulfonsäuren vom Carbinoltypus (2).

(1) $>C:\langle\bigcirc\rangle:NR_2 . SO_3H.$

(2) $>C.(SO_3H).\langle\bigcirc\rangle.NR_2.$

Mit dem Nachweis solcher bisher noch nicht bekannter Sulfonsäuren ist die Parallele zwischen der Umwandlung der Diazoniumsalze in die konstitutiv verschiedenen, normalen oder Syn-Diazoverbindungen (Pseudodiazoniumverbindungen) und der chinoiden Ammoniumfarbsalze in die konstitutiv verschiedenen Pseudoammoniumverbindungen vollständig; denn nunmehr sind nicht nur die den normalen Diazotaten und Diazocyaniden entsprechenden Carbinole und Cyanide, sondern auch die den normalen Diazosulfonaten entsprechenden Sulfonsäuren vom Carbinoltypus bekannt. So gehen also auf analoge Weise Diazoniumsalze und viele Farbstoffsalze durch Alkalien, Kaliumcyanid und sekundäres Kaliumsulfit bezw. Schwefligsäureanhydrid in Pseudoverbindungen

über: Die Diazoniumsalze liefern Syndiazotate, -diazocyanide, -diazosulfonate, die Farbstoffammoniumsalze liefern Carbinole bezw. Cyanide und Sulfonsäuren vom Carbinoltypus. In beiden Fällen werden die Gruppen OH.; CN.; SO_3H.(Me.) nicht am Ammoniumstickstoff, sondern an dem mit dem ursprünglichen Ammoniumstickstoff direkt oder indirekt mehrfach gebundenen Atom (Stickstoff oder Kohlenstoff) unter Lösung einer Bindung fixiert.



Die Nomenclatur

dieser letzteren Verbindungen bedarf einer Reform und einer einheitlichen Gestaltung, welche die Zusammengehörigkeit der drei nahe verwandten Hydrate, Cyanide und Sulfonsäuren auszudrücken vermag. Nun sind zwar die längst bekannten Hydrate als Carbinole gut gekennzeichnet, allein ihre Namen werden bekanntlich sehr schleppend, wie ja z. B. die dem Malachitgrün zugehörige Hydroxylverbindung Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol genannt werden muss. Ganz unzweckmässig ist es aber, die den Carbinolen entsprechenden Cyanide auch fernerhin Hydrocyanverbindungen zu nennen, also z. B. von Hydrocyanmalachitgrün zu sprechen, seitdem man

erkannt hat, dass diese Cyanide den Hydrochloriden der Farbstoffbasen nicht analog konstituiert sind. Endlich liegt für die Sulfonsäuren vom Carbinoltypus die Gefahr einer Verwechselung mit den isomeren, technisch wichtigen Sulfonsäuren vor, welche die Sulfogruppe im Benzolring enthalten.

Alle diese Schwierigkeiten werden meines Erachtens am besten dadurch beseitigt, dass man die Namen dieser Verbindungen mit denen der zugehörigen Farbstoffe beginnen lässt, die Silbe Leuko — zur Bezeichnung der Farblosigkeit — anfügt und das Wort mit Hydrat (eventuell Carbinol), Cyanid bezw. Sulfonsäure enden lässt. Danach werden also beispielsweise die Derivate des Brillantgrüns folgendermassen bezeichnet:

Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol = Brillantgrün — Leukohydrat:

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N\,.\,C_6H_4]_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,OH.$$

Hydrocyantetraäthyldiamidotriphenylcarbinol = Brillantgrün — Leukocyanid:

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N\,.\,C_6H_4]_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,CN.$$

Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinolsulfonsäure = Brillantgrün — Leukosulfonsäure:

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N\,.\,C_6H_4]_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,SO_3H.$$

Sulfat dieser Säure = Brillantgrünsulfat — Leukosulfonsäure:

$$H_2SO_4\,.\,\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N\,.\,C_6H_4]_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,SO_3H.\ \text{u. s. w.}$$

Hierdurch wird auch die sonst recht schwierige Bezeichnung der letzteren Verbindungen, welche zugleich Sulfonsäuren und Salze sind, ebenso einfach als durchsichtig. Die sogenannte fuchsinschweflige Säure, deren Natur ich in dieser Untersuchung ebenfalls festgestellt habe, ist danach Pararosanilinchlorhydrat — Leukosulfonsäure:

$$\begin{matrix}[H_2N.C_6H_4]_2 \\ HCl.H_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C.SO_3H.$$

Nach dem oben charakterisierten Verhalten kann man die Farbstoffbasen gemäss den skizzierten Gesichtspunkten in zwei Klassen einteilen:

1. Umlagerungsfähige Farbstoffbasen,

welche mehr oder weniger rasch aus dem Zustande des Ammoniumhydrates in den des Carbinols, der Pseudoammoniumbase, übergehen.

Hierher gehören erstens die Basen der Triphenylmethan- und Diphenylmethanreihe, von denen die Basen aus Krystallviolett, Pararosanilin, Brillantgrün (Bittermandelölgrün) und Auramin untersucht wurden; zweitens gewisse Azoniumfarbstoffe, nämlich die Rosindone, Rosinduline und endlich das Flavindulin. Die Basen aller genannten Farbstoffe sind so konstituiert, dass sie dem Bestreben des abdissociierten Ammoniumhydroxyls, sich an eine andere Stelle im Molekül, nämlich an Kohlenstoff oder ein anderes Stickstoffatom, wie beim Rosindulin, festzusetzen, unter Atomverschiebung willfahren können.

$$R|N.OH \longrightarrow HO.R|N.$$

Sie zeigen deshalb in wässriger Lösung eine mehr oder minder rasch bis (fast) auf Null sinkende Leitfähigkeitsabnahme.

2. Nichtumlagerungsfähige Farbstoffbasen.

Sie können dem Wanderungsbestreben des Hydroxyls deshalb nicht genügen, weil sie in keine isomere Form (mit anderer Stellung des Hydroxyls) umstellbar sind, und bleiben deswegen als Ammoniumhydrate von der Stärke des Kalis in wässriger Lösung bestehen, falls sie sich nicht anderweitig zersetzen.

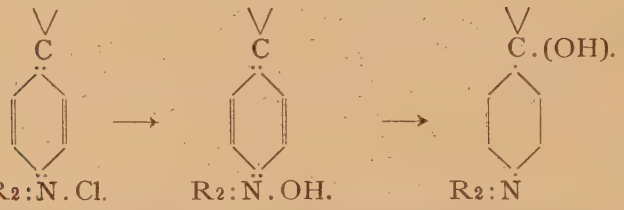
Hierher gehören die Basen der Safranine und Thiazime (Gruppe des Methylenblaus).

I. Umlagerungsfähige Farbbasen.

A. Umwandlung von Farbstoffbasen der Di- und Triphenylmethanreihe in Pseudoammoniumbasen, Leukohydrate (Carbinole).

Die aus den bekannten Farbstoffsalzen (Krystallviolett, Pararosanilin, Brillantgrün, Auramin) primär in Freiheit gesetzten Basen konservieren anfangs, wenn auch stets nur vorübergehend, diesen Typus und sind also primär sehr starke, völlig dissociierte Basen vom Charakter der gänzlich substituierten Ammoniumhydrate oder der Alkalien. Sie bestätigen, was schon *Bredig* fand, dass alle Ammoniumbasen gleich stark sind. Allein dieselben sind in wässriger Lösung in mehr oder minder schneller Isomerisation zu den indifferenten, nicht leitenden und unlöslichen Pseudobasen begriffen, welche in den meisten Fällen ja auch bereits als Carbinole isoliert sind. Die Um-

lagerung vollzieht sich hier natürlich so, dass das vom echten Ammoniumhydrat abdissociierte Hydroxyl sich an das in p-Stellung befindliche Methankohlenstoffatom festsetzt und sich hierbei die chinoide chromophore Bindung in die des gewöhnlichen, farblosen Benzolderivates verwandelt. Dementsprechend wird die Umwandlung hier auch direkt sichtbar, indem die farbige Basenlösung sich mehr oder minder rasch unter Abscheidung der (farblosen) Pseudobase (nahezu) entfärbt:



Farbstoffsalz. echte Ammoniumfarbbase. labil. (farblose) Pseudoammoniumbase. (Carbinol). stabil.

Diese Umwandlung lässt sich am sichersten und quantitativ am genauesten elektrisch verfolgen. Die Leitfähigkeit des Systems (Farbstoffammoniumsalz [Chlorid bezw. Sulfat] + Natriumhydroxyd = Natrium-Chlorid bezw. -Sulfat + echte Ammoniumbase.) [1] verringert sich kontinuierlich und sinkt, falls nicht Nebenreaktionen, etwa Zersetzungen in anderem Sinne, störend auftreten, schliesslich bis auf den Kochsalz- bezw. Glaubersalz-Wert, womit also die

[1] Von Hantzsch und Kalb ist bereits durch Studium der Erscheinungen bei Systemen von X-Chlorid + Natriumhydroxyd sowie X-Sulfat + Baryt nachgewiesen worden, dass der Gehalt einer solchen Lösung an Kochsalz bezw. Baryumsulfat auf die Isomerisation in derselben ohne Einfluss ist.

Isomerisation der echten Ammoniumbase zur Pseudobase vollendet ist.

Der ideale Fall, dass anfangs die Leitfähigkeit des Gemisches den aus den vorhandenen Jonen ($Na^{\cdot} + Cl' + R^{\cdot} + OH'$) additiv zu berechnenden Maximalwert zeigte, liess sich allerdings nur bei einer einzigen Farbbase, nämlich der des Krystallvioletts bei o^0, erreichen. Bei allen übrigen Farbbasen ergaben die Messungen selbst bei o^0 bereits erheblich niedrigere Anfangswerte, bei einigen sogar nahezu oder fast völlig den Wert des Chlornatriums. Das heisst: Die Isomerisation der echten Farbbase (vom Ammoniumtypus) zur Pseudobase (vom Carbinoltypus) vollzieht sich in letzterem Falle so rasch, dass die echte Base schon in der bis zur ersten Messung verstreichenden Zeit zum Teil oder fast vollständig in die Pseudobase verwandelt worden ist.

Umgekehrt darf man aber auch sagen, und dies ist für die Entscheidung mancher noch offener Fragen z. B. nach der Konstitution des Auramins und der Auraminsalze wichtig: Ein allmählicher Leitfähigkeitsrückgang auf den berechneten Minimalwert ist ein sicherer Beweis für eine intramolekulare Umlagerung, also auch für die konstitutive Verschiedenheit des ursprünglichen Farbstoffsalzes und der sogenannten freien Farbstoffbase; denn letztere ist dann eine Pseudobase, das Farbstoffsalz also von anderer (chinoider) Konstitution. Da diese Erscheinung z.B. im System (Auraminchlorhydrat + Natriumhydroxyd) auftritt, ist damit meines Erachtens die

Kontroverse [1]) über die Konstitution der Auraminsalze bezw. die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln

1. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\\ Cl(CH_3)_2N:C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,NH_2.$

2. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\\ (CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C:NH\,.\,HCl.$

zu Gunsten der ersteren Formel entschieden, während das freie Auramin als Pseudobase [2]) die Ketiminformel $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2:C:NH$. besitzt. Der Uebergang der echten Auraminbase in die isolierte Pseudoauraminbase ist wohl so zu formulieren:

1. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\\ HO\,.\,(CH_3)_2N:C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C.\,NH_2. \longrightarrow$

2. $\left[\begin{matrix}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\\ (CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}NH_2\\ OH.\end{matrix}\right]^{-H_2O.} \longrightarrow$

3. $\begin{matrix}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\\ (CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C:NH.$

Auch über zwei den Diphenylmethanfarbstoffen verwandte Verbindungen konnten einige Berichtigungen der bisherigen, zum Teil in die Litteratur übergegangenen Angaben erfolgen: Die Chlorhydrate des Tetramethyldiamidobenzhydrols und des Tetramethyldiamidobenzophenons (*Michler*'schen Ketons) sind stark hydrolysiert. Schon daraus folgt, dass sie keine Salze vom quaternären bezw. chinoiden Ammoniumtypus sein können, da letztere ausnahmslos keine Hydrolyse zeigen. Sie sind vielmehr Salze

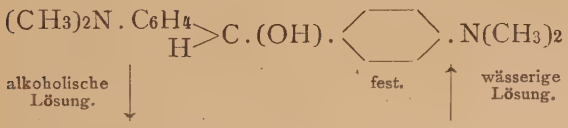
---

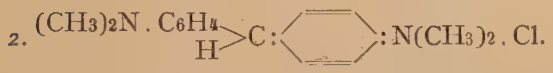
[1]) Berl. Berichte **32**, 1678. Journ. prakt. Chem. **47**, 403.

[2]) Da das freie Auramin nicht ein Isomeres, sondern ein Anhydrid der echten Auraminammoniumbase ist, kann hier der Name Pseudoammoniumbase streng genommen nicht gebraucht werden.

von Anilintypus. Damit stimmen auch ihre übrigen Eigenschaften überein.

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol, welches nur ein Molekül Salzsäure bindet, ist nicht, wie man aus den Angaben in *Nietzki's* Chemie der organischen Farbstoffe S. 110 schliessen könnte, an sich blau, sondern nach *Nathanson* [1]) farblos. Nur seine alkoholische Lösung ist blau; aber auch aus dieser krystallisiert es auf Zusatz von Aether und Petroläther farblos aus. Somit ist das Salz an sich ein echtes Anilinsalz (Formel I). Der chinoide Typus (Formel II) wird nur in alkoholischer Lösung (partiell?) hergestellt.





Das Tetramethyldiamidobenzophenon bildet ebenfalls nur Salze vom Anilintypus; es fixiert, wie bereits *Fehrmann* [2]) fand, stets zwei Moleküle Salzsäure $CO:[C_6H_4N(CH_3)_2HCl]_2$., verhält sich also schon darin anders als die chinoiden Farbstoffe, deren primäre, normale Salze im festen Zustande stets Monochloride sind. Das in *Nietzki's* Chemie der organischen Farbstoffe S. 111 angeführte Monochlorhydrat

---

[1]) Berl. Berichte **22**, 1879.

[2]) Berl. Berichte **20**, 2844.

$$\begin{matrix} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ CO \\ \diagdown C_6H_4 . N(CH_3)_2 . HCl. \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} \diagup C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C.OH \\ \diagdown C_6H_4 : N(CH_3)_2 . Cl. \end{matrix}$$

findet sich in der Fachlitteratur nicht angegeben.

Von den Triphenylmethanfarbstoffen hat sich die Umwandlung der echten Ammoniumbasen in die bekannten Carbinole am besten beim Krystallviolett beobachten lassen. Seine ionisierte echte Base ist anfangs in quantitativer Menge vorhanden, also relativ beständig; sie isomerisiert sich also in gut zu verfolgender Weise zum Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol oder zum Krystallviolett-Leukohydrat:

$$[(CH_3)_2N . C_6H_4]_2 : C : \langle\!\rangle : N(CH_3)_2 . OH.$$

$$\longrightarrow [(CH_3)_2N . C_6H_4]_2 : C . (OH) . \langle\!\rangle . N(CH_3)_2.$$

Leichter isomerisiert sich die echte Ammoniumbase des Brillantgrüns zum Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol oder Brillantgrün-Leukohydrat

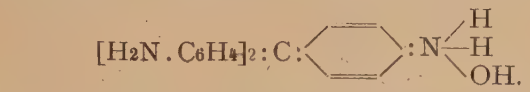
$$(C_2H_5)_2 N . C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup C : \langle\!\rangle : N(C_2H_5)_2 . OH.$$

$$\longrightarrow (C_2H_5)_2N . C_6H_4 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup C . (OH) . \langle\!\rangle . N(C_2H_5)_2.$$

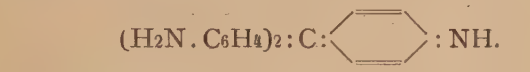
und auch wohl die des Bittermandelölgrüns zum Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, Malachitgrün-Leukohydrat, sodass sich die Umlagerung hier wie auch beim Auramin elektrisch nur noch in den letzten Phasen verfolgen lässt. Mit abnehmender Zahl der Anilinreste wächst also die Isomerisationsgeschwindigkeit der echten Ammoniumbasen

zu den Pseudobasen oder — umgekehrt ausgedrückt — nimmt die Beständigkeit der echten Ammoniumbasen ab.

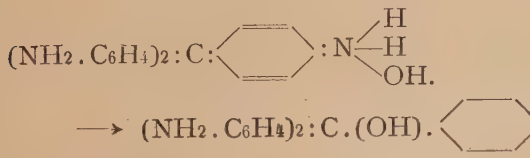
Auffallend ist das Verhalten der Pararosanilinbase. Die dem Fuchsinchlorhydrat entsprechende echte Ammoniumbase von der Konstitution



sollte eigentlich aller Analogie zufolge, da sie neben dem Hydroxyl noch Wasserstoffatome enthält, in Uebereinstimmung mit dem einfachen Ammoniumhydrat bezw. den Mono-, Di- und Trialkylammoniumhydraten sich sofort spontan anhydrisieren zu der Base vom Chinonimidtypus:



Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegenteil lässt sich die aus dem Fuchsin primär in Freiheit gesetzte echte Base in Form des obigen Ammoniumhydrates in dissociiertem Zustande ähnlich derjenigen der Krystallviolettbase nachweisen; sie geht zwar ziemlich rasch, jedoch gut verfolgbar in die bekannte Pseudorosanilinbase, das Triamidotriphenylcarbinol oder Pararosanilin-Leukohydrat über:



Die Erkärung dieser Thatsache hoffe ich später geben zu können. An dieser Stelle begnüge ich

mich mit dem Hinweis, dass damit auch die bereits von *Miolati*[1]) gefundene, von mir bestätigte, ebenso auffallende Thatsache zusammenhängt, dass die Fuchsinsalze nicht hydrolytisch gespalten sind, was ja nur ein anderer Ausdruck der Thatsache ist, dass die Farbstoffbase des Pararosanilins viel stärker ist, als eine echte Anilinbase. Nach meinen Messungen ist sie kaum schwächer als die Krystallviolettbase, wenngleich bei ihr die Isomerisationsgeschwindigkeit zur Pseudobase grösser ist; sie dürfte also trotz ihres Gehaltes an noch nicht substituierten Ammoniumwasserstoffatomen den quaternären Basen und damit dem Kali an Stärke kaum nachstehen.

Die folgenden Kurven geben in graphischer Darstellung ein übersichtliches Bild der hier nur allgemein skizzierten Verhältnisse bei Farbstoffbasen, deren experimentelle Daten im speciellen Teil folgen.

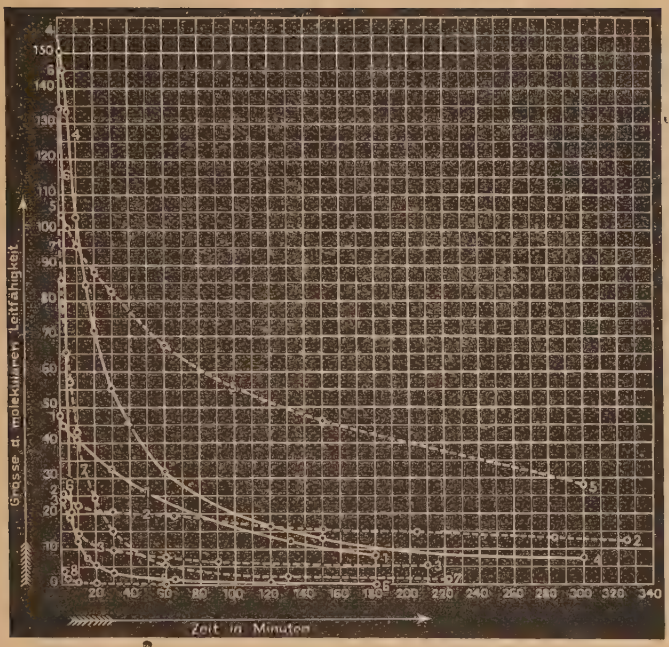
Kurven für die Isomerisation von Ammoniumfarbbasen zu Pseudobasen.

Ausgezogene Kurven für $t = 25^0$;
punktierte Kurven für $t = 0^0$.

1. Kurve der Auraminbase bei 25^0.
2. Kurve der Auraminbase bei 0^0.
3. Kurve der Brillantgrünbase bei 0^0.
4. Kurve d. Krystallviolettbase bei 25^0.
5. Kurve d. Krystallviolettbase bei 0^0.
6. Kurve der Pararosanilinbase bei 25^0.
7. Kurve der Pararosanilinbase bei 0^0.
8. Kurve der Flavindulinbase bei 0^0.

---

[1]) Berl. Berichte 23, 1788 und 28, 1696.



Durch die obigen Thatsachen lässt sich auch die *Rosenstiehl*'sche Auffassung der Fuchsinfarbstoffe als Chlorwasserstoffsäureester der Carbinole auf eine neue Weise widerlegen, wenn dies in Anbetracht der die Salznatur beweisenden Versuche von *Miolati* (l. c.) noch für nötig gehalten werden sollte.

Nach *Rosenstiehl* wäre die Pseudobase des Fuchsins und das Chlorhydrat des Fuchsins selbst von gleichem Structurtypus:

$$[H_2N \cdot C_6H_4]_3 : C \cdot OH. \; ; \; [H_2N \cdot C_6H_4]_3 : C \cdot Cl.$$

Es sollte also bei Ersatz des Chlors im Farbstoff durch Hydroxyl aus dem Fuchsin sofort das Carbinol entstehen. Dies ist aber nach meinen Ver-

suchen nicht der Fall; denn obgleich das Chlor völlig ionisiert ist, also auch hier augenblicklich eliminierbar ist, wird doch nicht augenblicklich das Carbinol, sondern vorher eine echte, dissociierte Ammoniumbase erzeugt. Schon daraus folgt, dass die Fuchsinsalze und die sogenannte „Fuchsinbase" (Carbinol) nicht gleichartig konstituiert sein können[1]). Ausserdem kann die grosse Stärke der primären Pararosanilinbase nach *Rosenstiehl* ebenfalls nicht erklärt werden. Sie müsste alsdann ein hydroxyliertes Anilinderivat sein; ihr alkoholisches Hydroxyl müsste abdissociieren, also Träger der basischen Funktion sein, was allen Analogien widerspricht.

B. Umwandlung echter Ammonium-(Farbstoff-)cyanide in Leukocyanide oder Pseudoammoniumcyanide vom Carbinoltypus.

Pseudoammoniumcyanide der Tri- und Diphenylmethanreihe sind schon lange bekannt und als solche erkannt worden, wie z. B. *E. Fischer* und *Jennings*[2]) das nach Hugo *Müller*[3]) erhaltene Produkt aus Kaliumcyanid und salzsaurem Pararosanilin nicht als das echte Cyanid, sondern als das konstitutiv veränderte, nämlich als Nitril der Triamido-

---

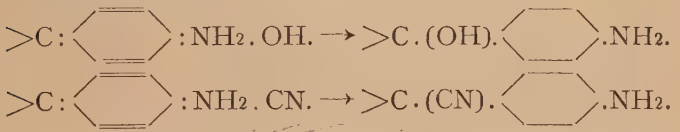
[1]) Auch die Weil'sche Formel des Carbinols,

bssitzt zur Erklärung der hier behandelten Erscheinungen keinerlei Vorzüge.

[2]) Berl. Berichte **26**, 2211.

[3]) Zeitschrift f. Chemie **1866**, 2.

triphenylmethancarbonsäure, erwiesen. Es ist mir nun zwar ebensowenig wie *Tortelli*[1]) gelungen, die echten Ammoniumcyanide als solche rein zu isolieren, allein sie wurden wenigstens in wässriger Lösung als primäre Reaktionsprodukte von Natriumcyanid und Pararosanilinchlorhydrat, ebenso wie das Methylphenylacridiniumcyanid von *Hantzsch* und *Kalb*[2]), mit aller Schärfe nachgewiesen: Diese Lösung enthält primär ein in wässriger Lösung völlig dissociiertes Salz, nämlich das dem Kaliumcyanid völlig analoge, echte, farbige Ammoniumcyanid vom Typus der Farbstoffsalze. Das Salz isomerisiert sich aber in der Lösung unter allmählicher Abscheidung des indifferenten Cyanids vom Carbinoltypus. So wandert also die Cyangruppe ganz wie das Hydroxyl vom Ammoniumstickstoff an den in p-Stellung befindlichen Kohlenstoff:



farbig, labil. farblos, stabil.

Die Pseudocyanide aus Farbstoffen oder Leukocyanide sind ganz wie die Pseudocyanide der Acridinreihe (l. c.) nur aus den echten Ammoniumsalzen durch Kaliumcyanid, nicht dagegen aus den Pseudobasen oder Carbinolen durch Blausäure erhältlich.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit eines derartigen Cyanids ist aus folgenden Kurven ersichtlich.

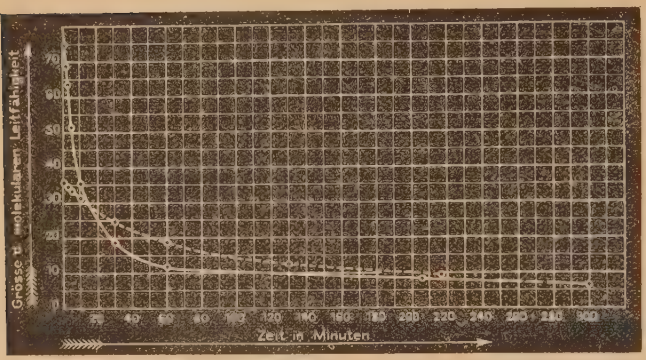
---

[1]) Berl. Berichte 28, 1703.

[2]) Berl. Berichte 32, 3126.

Kurven für die Isomerisation von Pararosaniliniumcyanid zu Pararosanilin-Leukocyanid.

Ausgezogene Kurve für $t = 25^0$;
punktierte Kurve für $t = 0^0$.



C. Leukosulfonsäuren.

Während die Diazoniumsalze durch sekundäres Kaliumsulfit in die „Pseudodiazoniumsulfite", d. i. die Syn-Diazosulfonate, verwandelt werden, lassen die Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe keine merkliche Reaktion mit Kaliumsulfit erkennen. Wohl aber bilden sich die den Pseudoammoniumbasen analogen, bisher unbekannten Sulfonsäuren dieser Reihe durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Pseudobasen (Carbinole) und auch (in Form von Chloriden bezw. Sulfaten) auf die Chloride bezw. Sulfate der Farbstoffe selbst. So entsteht aus Brillantgrün-Leukohydrat (Brillantgrüncarbinol) Brillantgrün-Leukosulfonsäure,

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.SO_3H.,$$

die als farblose Substanz dem Carbinol (Leukohydrat) und dem Leukocyanid,

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.(OH.;CN.),$$

analog konstituiert sein muss, also eine Sulfosäure und kein Sulfit darstellt. da dieses, wie die echten farbigen Salze, auch farbig sein müsste. Diese Sulfitformel

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2N.C_6H_4 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C:C_6H_4:N(C_2H_5)_2.SO_3H.$$

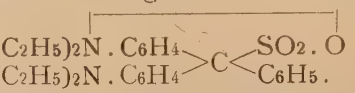
ist auch deshalb ausgeschlossen, weil auch echte Farbstoffsalze sich mit Schwefeldioxyd zu farblosen Additionsprodukten vereinigen, während doch zweifachsaure Salze im festen Zustande nicht existieren. Danach ist z. B. die aus Pararosanilinchlorhydrat dargestellte Verbindung Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure:

$$\begin{matrix}[H_2N.C_6H_4]_2 \\ ClH.H_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C.SO_3H.$$

Sie ist identisch mit der bisher nur in Lösung bekannten, sogenannten fuchsinschwefligen Säure.

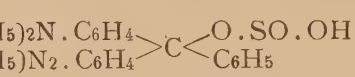
Durch Säuren und auch durch Erwärmen mit Alkalien wird die Sulfogruppe leicht wieder als Schwefeldioxyd abgespalten. Diese lockere Bindung der Sulfonsäuregruppe ist indessen nicht mehr oder nicht weniger auffallend, als die leichte Abspaltung des Hydroxyls aus den Carbinolen unter Rückbildung der Farbstoffsalze oder die leichte Abspaltung von Schwefeldioxyd aus den normalen Syn-Diazosulfonaten unter Rückbildung der Diazoniumsalze.

Diese Sulfonsäuren, welche zugleich Aniline, also Basen sind, werden natürlich höchst wahrscheinlich, ebenso wie die Amidosäuren thatsächlich, innere Salze sein, sodass z. B. die Brillantgrün-Leukosulfonsäure eigentlich die Formel



besitzen dürfte; doch sollen derartige Formeln nur ausnahmsweise benutzt werden.

Dass diese Schwefligsäure-Additionsprodukte keine sauren Sulfite der Carbinole z. B. von der Formel



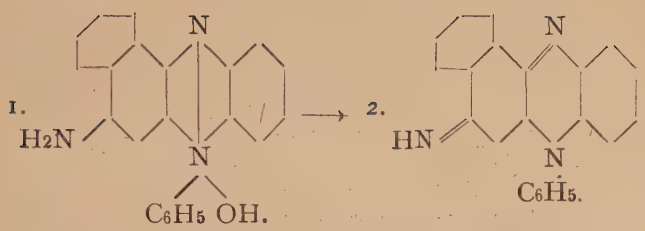
sein können, geht aus ihrer Bildung hervor, da sie hiernach saure Schwefligsäureester tertiärer Alkohole wären, die sich bekanntlich nur sehr schwierig und mit Schwefeldioxyd überhaupt nicht ätherificieren.

D. Pseudobasen aus Azoniumfarbstoffen.

1. Rosinduline.

Rosindulinchlorhydrat ist nicht hydrolytisch gespalten, deriviert also von einer starken Base vom Azoniumtypus, entsprechend der allgemein üblichen Formel. Die zu ihm gehörige echte Base (Formel 1) wandelt sich aber sehr rasch in die Pseudobase[1]) um (Formel 2):

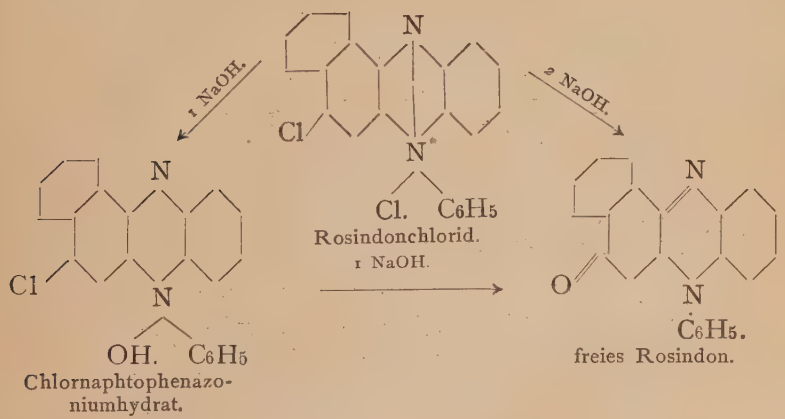
[1]) Streng genommen verdient sie wie das Auramin nicht den Namen Pseudoammoniumbase, da sie nicht ein Isomeres der echten Ammoniumbase ist, sondern aus letzterer durch Anhydrisierung entsteht.



Deshalb können nur noch die letzten Reste der wahren Base elektrisch erfasst werden; auch treten beim Rosindulin anscheinend durch sekundäre Zersetzungen Störungen auf. Die isolierten freien Basen des Rosindulins und Phenylrosindulins sind Nichtelektrolyte.

2. Rosindone.

Rosindonchlorid ist kaum oder nicht hydrolisiert, freies Rosindon ein Nichtelektrolyt, also eine Pseudobase. Das Rosindonchlorid könnte sich mit Natriumhydroxyd nach zwei Richtungen hin umlagern, je nach der Anwendung von einem oder zwei Molekülen Alkali:



Das System (Rosindonchlorid + 1 Molekül Natriumhydroxyd) zeigt anfangs starke Leitfähigkeit, so dass wahrscheinlich in der Lösung das echte Chlornaphtophenazoniumhydrat vorhanden ist. Die Leitfähigkeit sinkt zwar langsam, aber sicher nicht infolge einer Umwandlung in Rosindon. Denn letzteres müsste sich, da es in Wasser unlöslich ist, abscheiden, was nicht der Fall war. Das allmähliche Sinken der Leitfähigkeit wird vielmehr durch eine geringe Zersetzung im anderen Sinne veranlasst, zumal sich bei der Safraninbase (siehe später) ein ganz ähnliches Bild ergab.

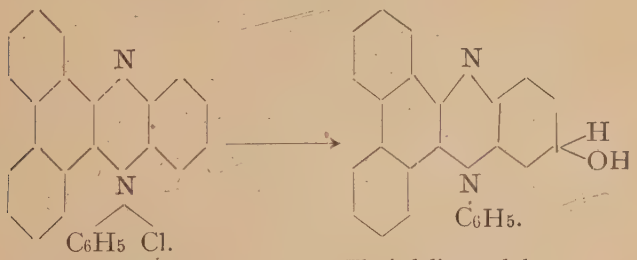
Bei der Zersetzung des Rosindonchlorids mit zwei Molekülen Natriumhydroxyd liegen die Verhältnisse komplizierter. Wahrscheinlich dürfte sich in der Lösung zunächst die chlorierte Azoniumbase mit Natron gemischt befinden, da die Lösung in den ersten Augenblicken klar ist, jedoch bald Rosindon abscheidet. Die zweite Möglichkeit wäre die, dass sich in dem Flüssigkeitsgemisch das dem Chlornaphtophenazoniumhydrat entsprechende Oxynaphtophenazoniumhydrat befindet, welches sich wegen des rapiden Leitfähigkeitsabsturzes bei 25^0 aber unter Ringbildung rasch anhydrisieren müsste. Doch ist diese Auffassung deswegen unwahrscheinlich, weil das Chloratom im Kern kaum primär und momentan herausgenommen und durch Hydroxyl ersetzt werden dürfte.

Zu den Pseudobasen von Azinfarbstoffen, deren echte Ammoniumbasen überhaupt nicht mehr nach-

weisbar sind, welche sich also enorm schnell isomerisieren, gehört das

3. Flavindulin.

Die Verhältnisse sind hier im Gegensatz zur Rosindongruppe sehr durchsichtig. Der Farbstoff selbst, das Flavindulinchlorhydrat, ist ein echtes quaternäres Ammoniumsalz und als solches nicht hydrolisiert. Das freie Flavindulin dagegen ist ein indifferenter Nichtelektrolyt, also nicht, wie *Hinsberg* und *Garfunkel*[1]) annehmen, das dem Chlorhydrat zugehörige Phenylphenanthrazoniumhydroxyd, sondern eine Pseudoammoniumbase, die sich aus dem Ammoniumsalz mittelst Natriumhydroxyd mit nicht messbarer Geschwindigkeit bildet und jedenfalls ein Carbinol darstellt. Der Sitz des Hydroxyls ist freilich deshalb nicht eindeutig, weil das Hydroxyl sich an verschiedene, nicht an eine bestimmte, vorherzusagende Stelle festsetzen könnte. Am wahrscheinlichsten ist jedoch folgende Formel,



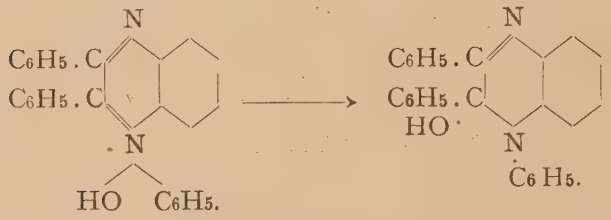
Flavindulinsalz. Flavindulinpseudobase.

zumal bei der von *Sachs*[2]) aufgefundenen Kondensation von Flavindulin mit Desoxybenzoïn auch die

[1]) Ann. d. Chem. **292**, 266.
[2]) Berl. Berichte **31**, 3073.

in obiger Formel durch Hydroxyl besetzte Stelle angegriffen wird, also besonders empfindlich erscheint.

Zu der Gruppe der momentan in Pseudobasen übergehenden Ammoniumhydrate gehört auch, wie *Hantzsch* und *Kalb*[1]) schon nachgewiesen haben, das Kondensationsprodukt aus Benzil und o-Amidodiphenylaminchlorhydrat,



was auch durch die Eigenschaften des früher als freie Azoniumbase beschriebenen Körpers und die Synthese desselben von *Kehrmann*[2]) und *Woulfson* bestätigt wurde, sowie analoge Kondensationsprodukte.

II. Nicht in Pseudobasen umwandelbare Farbstoffbasen

derivieren vom Methylenblau und von den Safraninen, deren Basen schon qualitativ durch die rein chemischen Untersuchungen von *Bernthsen*[3]), *Nietzki*[4]) und *Otto*, sowie *Jaubert*[5]) als sehr stark erkannt worden sind. Ich kann dem auf Grund quantitativer Messungen hinzufügen, dass sie trotz ihrer

---

[1]) Berl. Berichte **32**, 597.
[2]) Berl. Berichte **32**, 1042.
[3]) Ann. d. Chem. **230**, 144.
[4]) Berl. Berichte **21**, 1592.
[5]) Berl. Berichte **28**, 1578.

komplizierten Zusammensetzung und ihres hohen Molekulargewichts zu der Gruppe der stärksten Basen gehören. Dies ist deshalb wichtig, weil daraus hervorgeht, dass auch die echten Farbstoffbasen, wenn sie existieren, (z. B. die echte Flavindulinbase) zu der Gruppe der stärksten Basen gehören müssen.

Die Methylenblau-Ammoniumbase bleibt als solche in wässriger Lösung bei 0^0 stationär, wenn man von den unvermeidlichen, durch Kohlensäureabsorption bedingten allmählichen Sinken der Leitfähigkeitswerte absieht. Dennoch vertragen diese Lösungen weder Hitze, noch Eindunsten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur. So ist nach *Bernthsen* selbst, welcher für die Existenz der festen Methylenblaubase eintritt, dieselbe nicht frei von Leukomethylenblau, Methylenviolett, Methylenazur und vielleicht noch anderen Zersetzungsprodukten zu erhalten, womit die von mir beobachtete sehr starke Abnahme der Leitfähigkeit eines Systems Methylenblauchlorhydrat + Natriumhydroxyd beim längeren Stehen bei 25^0 sowie die relativ geringe, nur ein Drittel des Anfangswertes betragende Leitfähigkeit einer Lösung von „fester" Methylenblaubase übereinstimmt.

Meine Beobachtungen über die Stabilitätsverhältnisse von Safraninbasen entsprechen völlig den Untersuchungen *Nietzki's*. Auch hier liegen echte, nicht in Pseudobasen umwandelbare Ammoniumbasen vor. Allein entsprechend den *Nietzki*'schen Beobachtungen, wonach sich eine Phenosafraninbasenlösung beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung zersetzt, geht die Leitfähigkeit einer sol-

chen bei 25^0 langsam zurück. Das schon von *Nietzki* dargestellte feste, sogen. freie Phenosafranin, welches auch ich in sehr schönen Krystallen erhielt, ist nicht nur wegen seiner Schwerlöslichkeit, sondern auch wegen seines eigentümlichen Verhaltens in wässriger Lösung keine unveränderte Ammoniumbase; sie zeigt merkwürdigerweise die Leitfähigkeit eines Salzes.

Auf weitere Verfolgung dieser Phänomene wurde verzichtet; es genügte, festgestellt zu haben, dass Methylenblau- und Safraninbasen sich in wässriger Lösung nicht in Pseudobasen umwandeln, dass sie aber beim Konzentrieren ihrer Lösungen in anderer Weise verändert werden und die gelegentlich von Herrn Prof. Dr. *A. Hantzsch* ausgesprochenen Zweifel[1]) an der Existenz derartiger freier, unveränderter Ammoniumhydrate im festen Zustande auch jetzt noch aufrecht erhalten werden müssen[2]).

Ueber die Wanderung des Ammoniumhydroxyls d. i. über die Bedingungen, unter denen es sich vom Ammoniumstickstoff fortbewegt, in welcher Richtung es wandert und an welchen Stellen es sich in den konstitutiv veränderten Molekülen fest-

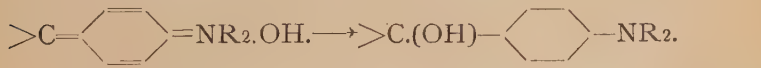
---

[1]) Berl. Berichte **32**, 597.

[2]) Nur dies war der Sinn der von Kehrmann (Berl. Berichte **32**, 1045) missverstandenen Behauptung; an der Möglichkeit der Existenz wirklicher Azoniumhydrate, zumal in Lösung, ist niemals gezweifelt worden. Nur möchte ich als Berichtigung der Kehrmann'schen Notiz festzustellen, dass das feste hydroxylfreie Rosindulin überhaupt keine wirkliche Azoniumbase sein kann und dass festes Phenosafranin kein Ammoniumhydrat und festes Methylenblau kein unzersetztes Ammoniumhydrat ist.

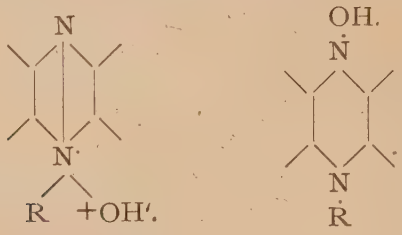
setzt, geben diese Untersuchungen unter Berücksichtigung der Arbeiten von *A. Hantzsch* und *Kalb*, sowie von *Kehrmann* genügende Anhaltspunkte.

Die Tendenz zur Umlagerung wird durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich vom Ammoniumstickstoff an ein positiveres Element, namentlich an den Kohlenstoff zu begeben. Wo dies, wie z. B. bei den Tetraalkylammoniumhydraten, ganz unmöglich ist, bleiben die Ammoniumhydrate stabil auch im festen Zustande; wo dies aber möglich ist, tritt diese Umlagerung auch fast stets ein, so z. B. bei einem Teil der in dieser Arbeit behandelten Basen unter gleichzeitiger Aenderung der Bindungsverhältnisse. Hierbei wandert das Hydroxyl entweder, wie bei der Umwandlung des Chinolinmethyliumhydrates in das ätherartige Oxyd des Methylchinolols, an das o-Kohlenstoffatom oder, wenn dies, wie in der Acridinreihe, nicht möglich ist, an das p-Kohlenstoffatom. So vollzieht sich die Umlagerung der echten Ammoniumbasen der Triphenylmethanfarbstoffe ganz analog wie die in der Einleitung formulierte Umwandlung der Acridinammoniumbasen in Acridole, indem das Hydroxyl sich am p-Kohlenstoffatom unter Aenderung der Bindungsverhältnisse im Benzolring festsetzt.



Die einfachen Azoniumbasen lassen sich in gewisser Hinsicht den Acridiniumbasen vergleichen, nur dass bei ersteren das in p-Stellung zur Azoniumgruppe befindliche Atom nicht Kohlenstoff, sondern Stickstoff ist. Da nun aber bei analoger Verschie-

bung das Hydroxyl nur von einem Stickstoffatom zum andern wandern könnte und hiermit ein Hydroxylaminderivat erzeugen würde,

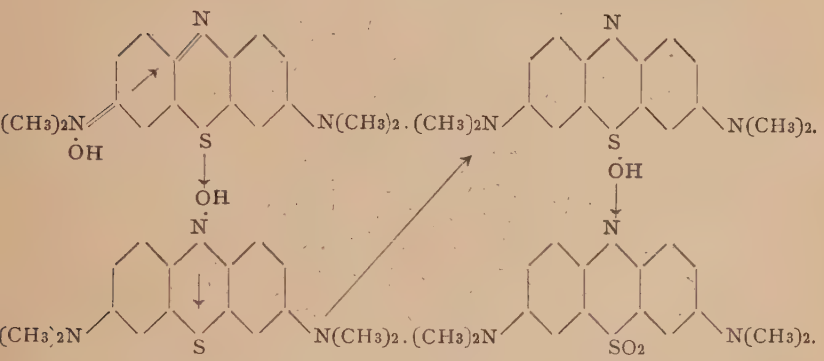


so tritt diese Umlagerung nicht ein, wenigstens nicht als stabiler Endzustand. Deshalb sind ferner auch die Basen des Methylenblaus und Phenosafranins beständig, da sie eben an Stelle des Kohlenstoffatoms der Triphenylmethanbasen, welches das Hydroxyl fixiert, ein Stickstoffatom besitzen gemäss der Gruppierung:

Dennoch aber scheint diese Umlagerung intermediär bei solchen Azoniumbasen stattzufinden, bei denen das Hydroxyl von diesem Stickstoffatom weiter transportiert oder durch Anhydridbildung als Wasser entfernt werden kann; denn gewisse Umlagerungen werden nur dadurch verständlich, dass man ein derartiges Zwischenprodukt annimmt und damit diesem Stickstoffatom die Rolle eines Zwischenträgers bei der intramolekularen Wanderung des Hydroxyls zuweist. So geht die Methylenblaubase leicht, wie *Bernthsen*[1]) fand, in ein Oxydationsprodukt, Me-

[1]) Ann. d. Chem. **230**, 175.

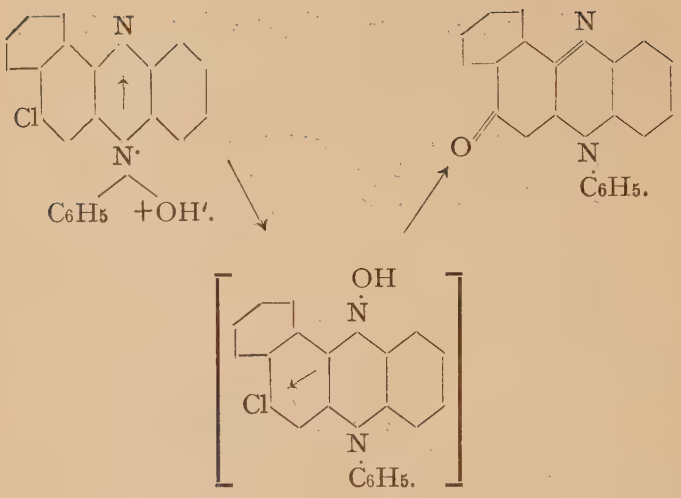
thylenazur, über, welches Sauerstoff am Schwefel enthält, wahrscheinlich dadurch, dass das Ammoniumhydroxyl den durch die Pfeile angedeuteten Weg über das zweite Stickstoffatom hinweg macht,



Methylenazur.

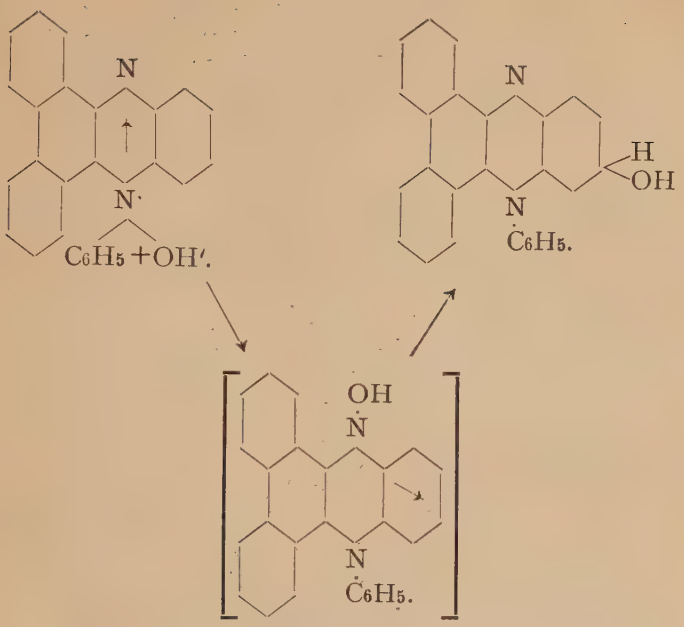
wobei sich die so erhaltene unbeständige Gruppe S.OH. zur SO_2-Gruppe oxydiert und dadurch Methylenazur erzeugt.

Ebenso dürfte man auch die eigentümliche Reaktionsfähigkeit des in derselben Stellung befindlichen Chloratoms mit dem Ammoniumhydroxyl in den Rosindonbasen erklären. Die intramolekulare Reaktion wird sich bei Zersetzung von Rosindonchlorid mit zwei Molekülen Natron schwerlich direkt, sondern vielmehr unter Mitwirkung des zu beiden reagierenden Gruppen in p-Stellung befindlichen Stickstoffatoms vollziehen:

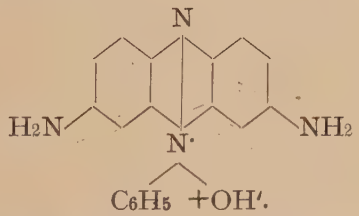


Aehnlich dürfte auch die Bildung der Pseudobase des Rosindulins verlaufen. Der Unterschied in der Formulierung liegt im wesentlichen nur darin, dass die Rosindulinverbindungen vom Ammoniumtypus an Stelle des Chlors der Rosindonverbindung eine Amidogruppe enthalten, wodurch dann das Rosindulin als eine Pseudobase resultiert, die an Stelle des Sauerstoffs des freien Rosindons eine Imidogruppe besitzt.

Auch beim Flavindulin wird die Bildung der Pseudobase auf ähnliche Weise durch zweimalige Wanderung des Azoniumhydroxyls nach p-Stellung erfolgen:



Dass die dem Rosindulin ähnlich gebaute Phenosafraninammoniumbase



sich nicht analog umlagert, sondern als solche in wässriger Lösung erhalten bleibt, ist allerdings auffallend; vielleicht macht die Symmetrie des Phenosafraninmoleküls die relative Beständigkeit der Phenosafraninbase und die Abneigung des Azoniumhydroxyls zur Wanderung erklärlich.

Experimentelles.

I. Umwandlung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen in Pseudoverbindungen (-Hydrate, -Cyanide, -Sulfonsäuren).

A. Umwandlung der echten Farbbasen in Pseudoammoniumbasen (Carbinolbasen oder Leukohydrate)[1].

1. Umlagerung der Auraminbase.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\\ HO\,.\,(CH_3)_2N:C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\,.\,NH_2\,.\xrightarrow{-H_2O.}$$

$$[(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4]_2 = C = NH.$$

Das reine chlorwasserstoffsaure, in Wasser klar lösliche Salz wurde aus einer Handelsmarke durch öfteres, vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser, dann aus Alkohol und schliesslich durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether gewonnen, worauf es längere Zeit im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wegen konnte es nur in der Verdünnung

---

[1]) Für einige sich häufig wiederholende Bezeichnungen werden folgende Abkürzungen gebraucht werden. Es bedeutet:

t = Zeit seit dem Mischen zweier Lösungen.
v = Verdünnung in Litern pro Grammmolekulargewicht.
λ = specifische Leitfähigkeit.
μ_v = molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v.
μ_∞ = Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit.
a' = Wanderungsgeschwindigkeit des Kations.
a$_1$ = „ „ Anions.
$\beta.(0^0—25^0)$ = Temperaturcoëfficient.

v_{512} geleitet werden. Während unreinere Präparate um mehrere Einheiten niedrigere Werte ergaben, lieferte das gereinigte Salz die folgenden konstant bleibenden Zahlen.

Leitfähigkeit des Auraminchlorhydrates.

	v	μ	
bei 25^0:	512	86.4	β (0^0—25^0)
„ 0^0:	512	46.2	0.0186

Hieraus berechnet sich μ_∞ bei 25^0 = 90.4
und aus β. (0^0—25^0) μ_∞ „ 0^0 = 48.4
sowie die Wanderungsgeschwindigkeit des Auraminkations

a· bei 25^0 = 20.2,
a· bei 0^0 = 10.1.

Das System (Auraminchlorhydrat + NaOH = NaCl + Auraminbase.) zu der Verdünnung v = 1024 gemischt, ergab bei 25^0 nach Abzug des Kochwertes [118.0] die

Leitfähigkeit der Auraminbase bei 25^0.

t:	1	2	10	30	132	180
μ_{1024}:	47.7	45.0	41.7	32.9	12.4	8.3

Wie man sieht, sind möglichst rasch nach dem Mischen des Systems noch erhebliche Mengen der starken, echten Auraminbase wahrnehmbar. Die Ursache, weshalb kein höherer Anfangswert beobachtet wurde, hängt zum Teil damit zusammen, dass fast sofort nach dem Mischen viel Auraminpseudobase ausfiel, also nur noch ein Teil der ionisierten Auraminbase in Lösung blieb. Da sich für die Ammoniumbase des Auramins der Grenzwert μ_∞ bei 25^0 nach einer beim Krystallviolett ausge-

führten Berechnung zu etwa 180 Einheiten ergiebt, der Anfangswert μ aber nur noch 47·7 betrug, so war schon vor der ersten Messung etwa drei Viertel der Gesamtmenge der Auraminbase in Pseudobase umgewandelt. Trotzdem genügen die beobachteten Verhältnisse vollständig zu dem Schluss, dass Auraminsalze und freie, feste Auraminbase verschieden konstituiert sein müssen, zumal da später gezeigt werden wird, dass nicht umlagerungsfähige Ammoniumsalze durch Natronhydrat stets sofort einen konstanten Leitfähigkeitswert ergeben.

Auf Null bezw. auf den Kochsalzwert ging die Leitfähigkeit der Auraminbase auch nach längerem Stehen nicht zurück, sie nahm im Gegenteil nach mehreren Stunden wieder zu, wohl infolge einer Abspaltung geringer Mengen Ammoniaks aus der Farbpseudobase. Aehnliche Beobachtungen wurden auch gelegentlich der hier nicht wiedergegebenen Messungen bei 0^0 gemacht.

Die freie „Auraminbase“ erteilte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol durch Turbinieren mit reinem, häufig erneuertem Wasser diesem eine deutlich gelbe Farbe, aber kaum ein höheres Leitvermögen. Auramin ist also als Pseudobase geradezu ein Nichtleiter. Nach zwei Tage langem Turbinieren war allerdings die Leitfähigkeit von dem Anfangswert $\lambda = 2.77 \times 10^{-6}$ auf $\lambda = 8.03 \times 10^{-6}$ gestiegen, was jedoch nur eine Folge der bekannten, allmählich fortschreitenden Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ist.

2. *Umlagerung der Brillantgrünbase.*

Von den grünen Farbstoffen der Diamidotriphenylmethanreihe wurde nicht die Base des Bittermandelölgrüns, sondern die des homologen Brillantgrüns untersucht, da das Brillantgrünsulfat im Vergleich zu dem Chlorhydrat des Bittermandelölgrüns besonders gut krystallisiert.

Leitfähigkeit des Brillantgrünsulfats.

	v	μ	β (0°—25°)	μ∞
bei 0°:	128	98.3	0.0174	107.2 (aus β)
„ 25°:	128	173.7		189.7

Zur Untersuchung der Umlagerung der Brillantgrünbase bei 0° im System (Brillantgrünsulfat + 2 NaOH = Brillantgrünhydrat + Na_2SO_4.) musste vorher Natriumsulfat bei 0° gemessen werden.

Leitfähigkeit von Natriumsulfat bei 0°.

v:	32	64	128	256	512	1024
μ:	93.5	100.3	106.7	112.0	115.7	118.8

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der echten Brillantgrünammoniumbase in das Carbinol

$$(C_2H_5)_2N.C_6H_4 \atop C_6H_5 \!\!>\! C:C_6H_4:N(C_2H_5)_2:OH.$$

$$\longrightarrow [(C_2H_5)_2N.C_6H_4]_2 \atop C_6H_5 \!\!>\! C.OH.$$

wurde in obigem System, also neben dem gleichzeitig gebildeten Natriumsulfat, und zwar in einer Mischung von Brillantgrünsulfat v_{128} und Natronhydrat v_{64} bestimmt, also in einer Lösung, die in Bezug auf Brillantgrünbase $^1/_{256}$ normal war. Die Leitfähigkeit des Natriumsulfates ($\mu_{256} = 112.0$) ist

in der folgenden Tabelle bereits abgezogen, sodass die μ-Werte ausschliesslich der noch unveränderten Ammoniumbase zukommen.

Leitfähigkeit der Brillantgrünbase bei 0^0.

t:	1	2	5	10	30	60	90	210
μ:	24.3	23.8	19.0	14.6	9.6	7.9	6.6	5.4

Zur Beschleunigung der nunmehr sehr langsam verlaufenden Isomerisation wurde die Mischung solange auf 25^0 erwärmt, bis kein Rückgang der Leitfähigkeit mehr zu beobachten war. Alsdann ergab die Messung bei 0^0 nur noch den geringen Ueberschuss von 2.1 Einheiten, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt und wohl auf spurenweise Verunreinigung des Farbstoffes zurückzuführen ist.

Wie man sieht, isomerisiert sich die Brillantgrünbase schon bei 0^0 ähnlich schnell wie die des Auramins, — für die als Anfangswert bei 0^0 25.6 Einheiten beobachtet wurden —, so dass Messungen bei 25^0, da sie nur noch eine grössere Umlagerungsgeschwindigkeit ergeben hätten, als zwecklos unterlassen wurden.

3. *Umlagerung der Krystallviolettbase.*

Das Krystallviolett (Hexamethylpararosanilinchlorid) selbst ist bereits von *Miolati* [1]) gemessen worden. Meine oft wiederholten Bestimmungen ergaben jedoch stets um etwa 10 Einheiten höhere Werte. Da meine Präparate von verschiedenster Herkunft, sorgfältig durch häufiges Umkrystallisieren gereinigt, andernteils aber auch wiederholt aus

[1]) Berl. Berichte 28, 1696.

reinen Ausgangsmaterialien hergestellt waren und stets so gut wie konstant bleibende Zahlen ergaben, sind meine Messungen gewiss richtig. Die zu kleinen Zahlen *Miolati's* dürften, was der Autor nach einer Privatmitteilung selbst für möglich hält, auf Verwendung eines nicht reinen oder nicht trocknen Präparates zurückzuführen sein. Meine Präparate von Krystallviolett wurden zerrieben und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; das Krystallwasser war hierbei erst nach mehreren Wochen völlig ausgetrieben.

Leitfähigkeit von Krystallviolettchlorhydrat.

v	μ bei 25^0	μ bei 0^0	β (0^0-25^0)
128	88.3	46.5	0.0189
256	92.1	47.5	0.0194
512	94.1	49.3	0.0190
1024	95.0	49.6	0.0191
			im Mittel:
∞	97.6	51.0 (aus β)	0.0191

Die obigen μ-Werte sind die Mittel aus sieben um rund zwei Prozent von einander abweichender Versuchsreihen. Der Grenzwert bei 0^0 ist aus dem Mittelwert bei 25^0 nach der bekannten Formel $\mu_\infty\, 0^0 = \mu_\infty\, 25^0 . [1 - 25 . \beta]$ berechnet worden, β nach der Formel $\beta . (0^0 - 25^0) = \frac{\mu_{25^0} - \mu_{0^0}}{\mu_{25^0} . 25}$.

Aus den Grenzwerten erhält man durch Subtraktion der Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors (70.2 bei 25^0, bezw. 38.2 bei 0^0) die Wanderungs-

geschwindigkeit des Farbstoffkations bei 25^0 $a' = 27.4$ und bei 0^0 $a' = 12.2$, woraus man durch Addition von a' für Hydroxyl (bei $25^0 = 196.0$, bei $0^0 = 116.0$) [1]) die folgenden Grenzwerte für das echte Hexamethylpararosaniliniumhydrat erhält:

$$\mu_\infty \text{ bei } 25^0 = 223.4; \text{ bei } 0^0 = 128.2.$$

Wie weit die wirklich beobachteten Werte hinter den berechneten zurückstehen, ergiebt sich aus den Messungen im System (Krystallviolettchlorhydrat + NaOH = Krystallviolettbase + NaCl.).

Diese Mischungen äquivalenter Lösungen bleiben bei starker Verdünnung anfangs fast klar, scheiden aber in stetig zunehmender Menge das gebildete Carbinol, die Pseudoammoniumbase, ab.

Von den Zahlen sind die Kochsalzwerte bei den entsprechenden Verdünnungen und Temperaturen bereits abgezogen, sie kommen also nur der echten Ammoniumbase zu. Von verschiedenen, fast übereinstimmenden Versuchsergebnissen seien nur drei, nämlich eine Messung bei 25^0 und zwei bei 0^0 [2]) angeführt.

---

[1]) Berl. Berichte 30. 555.

[2]) Die Messungen der Mischungen Chlorhydrat + Natron bei 0^0 wurden in der schon öfter beschriebenen Weise vorgenommen, indem zu 10 ccm Salzlösung von 0^0 in dem auf 0^0 abgekühlten Widerstandsgefäss 10 ccm der vorher auf etwa -3^0 abgekühlten Natronlauge mit der Pipette hinzugefügt wurden. Nach möglichst raschem Mischen wurde dann sofort die erste Messung vorgenommen. So wurde die Temperatur der Mischung erfahrungsgemäss am raschesten auf 0^0 gebracht.

Leitfähigkeit der Krystallviolettbase.

t	bei 0^0		bei 25^0
	μ_{256}	μ_{512}	μ_{256}
1 Min.	—	—	150.5
2 „	108.3	106.0	—
3 „	104.8	104.7	145.1
5 „	100.8	101.3	133.6
10 „	95.3	95.2	103.2
15 „	92.1	92.7	84.7
20 „	88.1	89.3	71.9
30 „	83.0	82.5	55.5
60 „	67.8	71.6	32.0
2 Std. 30 Min.	46.6	49.8	12.3
4 „ 37 „	—	34.0	—
5 „ — „	28.1	—	7.7
	Zur Beschleunigung der Umlagerung wurde nun so lange auf 25^0 erwärmt, bis keine Aenderung im Zustande des Systems mehr wahrzunehmen war; dann wurde nach nochmaliger Messung bei 0^0 die Beobachtung abgebrochen.		
8 „ 37 „	—	4.1	
13 „ — „	4.3	—	

Wie man sieht, sind die Anfangswerte sehr hoch, sodass schon hiernach die echte Ammoniumbase anfangs in grosser Menge vorhanden und relativ stabil sein muss. Die Grenzwerte der Hexamethylviolett-Ammoniumbase berechnen sich zwar bei 25^0 zu 223.4, bei 0^0 zu 128.2, sodass die Anfangswerte bei v_{256} und 25^0 um rund 70, bei v_{256} und 0^0 um rund 20 Einheiten tiefer liegen. Da aber die wirklich beobachtete Leitfähigkeit der stärksten Basen bei nicht zu geringer Verdünnung hinter den berechneten Werten stets erheblich zurückbleiben und zwar bei 25^0 um etwa 40, bei 0^0 um etwa 20 Ein-

heiten, da ferner das gleichzeitig anwesende Chlornatrium auch die Dissociation etwas zurückdrängt und μ_{256} bezw. μ_{512} an sich um einige Einheiten kleiner sein muss als der Grenzwert, so kann man berechnen, dass bei 25^0 anfangs noch etwa 80 pCt., bei 0^0 sogar fast 100 pCt. der echten chinoiden Farbbase vorhanden sind, welche sich also sehr langsam zur Pseudobase, dem Krystallviolett-Leukohydrat isomerisiert, namentlich im Vergleich mit der Ammoniumbase des Auramins und Brillantgrüns.

Die letzten Anteile der Hexamethylviolett-Ammoniumbase scheinen mit besonderer Zähigkeit erhalten zu bleiben. Es gelang mir wenigstens trotz oft wiederholter und variierter Versuche auch nach langer Zeit und unter thunlichstem Ausschluss von Kohlensäureanhydrid (,das durch Bildung von Carbonat die Isomerisation hemmen dürfte,) nicht, auf den Kochsalzwert der Systeme, also den Nullwert der Base, zu gelangen. Im Minimum wurde noch ein stationär bleibender Ueberschuss von ca. 2.1 Einheiten, meist jedoch von ca. 4 Einheiten bei 0^0 und ca. 8 Einheiten bei 25^0 beobachtet. Höchstwahrscheinlich ist derselbe dadurch zu erklären, dass die Hexamethylviolettammoniumbase gleich allen starken Basen Kohlensäure anzieht und dann als Carbonat vor völliger Umlagerung geschützt bleibt.

Im Anschluss hieran habe ich nur noch konstatiert, dass das Carbinol des Hexamethylvioletts dem Wasser nur eine minimale Leitfähigkeit erteilt, dass es also praktisch, wie zu erwarten, als Nichtelektrolyt gelten kann.

Auch an dieser Umlagerungsserie wurde das bestätigt gefunden, was schon für die Isomerisation von Phenylmethylacridiniumhydrat [1]) in Phenylmethylacridol beobachtet wurde, dass sich nämlich aus den Zahlen des Rückganges der Leitfähigkeit weder eine Konstante für einen Prozess zweiter noch für einen solchen erster Ordnung berechnen lässt. Wie enorm die Isomerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung zurückgeht, zeigt das rapide Sinken der Werte von k, welche bekanntlich die Geschwindigkeitskonstante darstellen sollten. Als Anfangsgeschwindigkeit ist die graphisch extrapolierte Leitfähigkeit zur Zeit o (155.7 Einheiten) eingesetzt worden.

k-Werte für Krystallviolettbase bei 25^0.

t	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x).a}$;	$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$
15 Minuten. . .	$0{,}5108 \times 10^{-3}$	0.05236
30 „ . . .	$0{,}1186 \times 10^{-3}$	0.01515
60 „ . .	$0{,}0277 \times 10^{-3}$	0.00385
105 „ . .	$0{,}0089 \times 10^{-3}$	0.00129

4. Umlagerung der Pararosanilinbase.

Reines Pararosanilinchlorhydrat ergab bei 25^0 fast dieselben Leitfähigkeitswerte, wie sie *Miolati* erhalten hatte:

v:	256	512	1024
μ:	87.7	89.3	91.1

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Grenzwert $\mu\infty$ für das Chlorhydrat bei 25^0 im Mittel = 93.7,

[1]) Berl. Berichte 32, 3109.

a· für das Farbstoffkation bei 25^0 = 23.5 und $\mu\infty$ für das Pararosaniliniumhydrat bei 25^0 = 219.5 Einheiten.

Bei der Messung des Systems (Pararosanilinchlorhydrat + NaOH = Pararosanilinbase + NaCl.) wurde die schon im allgemeinen Teil hervorgehobene, auffallende Beobachtung gemacht, dass die echte Pararosanilinbase, trotzdem sie im Gegensatz zu der des Krystallvioletts noch Ammoniumwasserstoffatome besitzt, sich doch in wässriger Lösung eine Zeit lang zum Teil als solche hält und erst langsam zum Carbinol isomerisiert:

$$[H_2N.C_6H_4]_2:C:C_6H_4:NH_2.OH. \longrightarrow [H_2N.C_6H_4]_3:C.OH.$$

Bei 25^0 vollzieht sich die Umlagerung zwar recht rasch, doch ist sie noch sehr deutlich zu verfolgen. Im System (Pararosanilinbase + Chlornatrium), welches anfangs völlig klar blieb und erst langsam Pararosanilincarbinol abschied, ergab sich für v_{512} nach Abzug des Kochsalzwertes (116.7) für die Base unmittelbar nach dem Mischen eine Anfangsleitfähigkeit von 134.6 Einheiten, die jedoch so rapid sank, dass der Rückgang während der ersten Minuten nicht exakt genug verfolgt werden konnte. Erst nach sechs Minuten sank die Leitfähigkeit langsamer, wie folgende Messungen zeigen.

Leitfähigkeit der Pararosanilinbase bei 25^0 und v_{512}:

t:	ca. 1	6	10	15	20	30	65	120	180
μ:	ca. 135	20.2	12.6	7.5	5.5	3.3	1.6	0.8	0.1

Die Umlagerung bei 0^0 geht auch hier viel langsamer vor sich; nach Subtraktion des Chlornatriumwertes ergab sich die

Leitfähigkeit der Pararosanilinbase bei 0^0 und v_{512}:

t:	1	2	4	6	10	20	30	60	130	222
μ:	85.5	78.4	65.4	57.0	43.0	24.8	15.4	5.5	2.3	1.7

Auch hier isomerisierten sich die letzten Spuren der echten Ammoniumbase sehr langsam. Erst als das Gemisch etwa 3 Stunden auf 25^0 erwärmt worden war, ergab die Messung bei 0^0 nur noch 0.4 Einheiten, zeigte also das fast völlige Verschwinden der Ammoniumbase an. Die Flüssigkeit war hier ebenfalls nach dem Mischen klar und trübte sich proportional dem Sinken der Leitfähigkeit. Da sich der Grenzwert für Pararosaniliniumhydrat bei 0^0 annähernd zu 128.2 Einheiten schätzen lässt, weil ohne wesentlichen Fehler die Wanderungsgeschwindigkeit des Pararosanilinkations gleich der des Krystallvioletts gesetzt werden kann, so sind nach der ersten Minute noch fast 80 pCt. der echten Ammoniumbase vorhanden. Die Base isomerisiert sich zwar schneller als ihr Hexamethylderivat (die Krystallviolettbase), aber doch viel langsamer als die des Brillantgrüns oder Auramins.

Dass die, wenn auch vorübergehende Existenz und langsame Umwandlung eines freien Ammoniumhydrates mit Ammoniumwasserstoffatomen eine dem Pararosaniliniumhydrat (und seinen Verwandten) ganz specifische Eigentümlichkeit ist, wurde durch besondere Versuche festgestellt, wonach derartige

Zwischenphasen bei Zersetzung anderer nicht umwandelbarer Ammoniumchloride mit Natron sich elektrisch niemals nachweisen lassen, sondern sofort den stationären, stabilen Endzustand ergeben. Als Untersuchungsobjekte dienten die Systeme (p-Leukanilintrichlorhydrat + Natron) und (Piperidinchlorhydrat + Natron).

p-Leukanilintrichlorhydrat

enthält exsiccatortrocken 1 Molekül Krystallwasser. Das Salz war zufolge der Analyse rein:

I. 0,4609 g Substanz gaben 0,4818 g AgCl.
II. 0,5729 g Substanz gaben 0,5979 g AgCl.

Berechnet für $[CH(C_6H_4NH_2.HCl)_3 + H_2O]$
% HCl.: 26,25.

Gefunden:
I. 26,58 % HCl.
II. 26,54 % HCl.

Die Leitfähigkeit des p-Leukanilintrichlorhydrates bei $t = 25^0$ und $v = 128$ ergab $\mu = 329{,}5$, während *Miolati* $\mu_{128} = 343{,}9$ fand. Diese Zahl ergiebt bei Umrechnung auf krystallwasserhaltiges Salz ebenfalls 329 Einheiten.

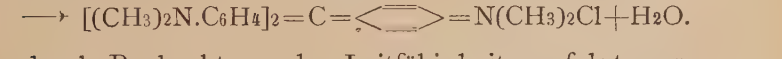
Durch Zusatz von drei Molekülen Natron bei 25^0 wurde sofort die rein weisse Leukobase total gefällt. Die Leitfähigkeit war schon nach zwei Minuten konstant und gleich dem Kochsalzwerte bei der betreffenden Verdünnung.

Aehnliches ergab die Messung von Piperidinchlorhydrat und Natron: Bei 25^0 wurde der stationäre Zustand sofort, bei 0^0 nach drei Minuten er-

reicht. Dies bedeutet mit Rücksicht auf die gerade bei 0^0 unvermeidliche Temperaturerhöhung beim Mischen, dass der stabile Endzustand des Systems (Chlornatrium + Ammoniumbase) dann augenblicklich hergestellt wird, wenn die betreffende Ammoniumbase nicht umlagerungsfähig ist.

B. Zum Uebergang der Carbinolsalze in die Farbstoffsalze.

Da sich die Pseudoammoniumbase aus Hexamethylviolett, ganz wie die aus Pararosanilin und Bittermandelölgrün, in kalten, verdünnten Säuren fast farblos löst, bezw. aus Benzollösung von wässeriger Salzsäure nur unter geringer Färbung aufgenommen wird und in dieser Lösung erst allmählich, rascher beim Erwärmen in das echte Farbstoffsalz übergeht, so sollte dieser Vorgang, der ja allgemein auf einen Uebergang der zuerst gebildeten, farblosen Salze vom Typus der Anilinsalze in die farbigen Salze vom chinoiden Ammoniumtypus gedeutet wird,



durch Beobachtung der Leitfähigkeit verfolgt werden. Weil das Carbinolderivat als Salz dem Dimethylanilinchlorhydrat verwandt ist, also hydrolysiert sein wird, während das echte Farbstoffsalz nicht hydrolysiert ist, so wurde erwartet, dass die allmähliche Bildung des letzteren Salzes aus dem ersteren sich durch einen Rückgang der Leitfähigkeit andeuten würde, entsprechend dem Verschwinden der durch hydrolytische Dissociation entstandenen

freien Salzsäure bezw. deren Wasserstoffionen. Dennoch war das Umgekehrte der Fall: Wurde überschüssiges Carbinol in Toluollösung bei oder unter 0^0 mit wässeriger Salzsäure ausgeschüttelt, so nahm die Leitfähigkeit dieser wässerigen Lösung bei 0^0 erheblich zu. Ich führe von meinen zahlreichen Versuchen nur einen an.

Eine Toluollösung des Hexamethylviolettcarbinols wurde etwa drei Minuten bei etwa — 10^0 mit Salzsäure von der Verdünnung 512 durchgeschüttelt; nach dem Absitzen wurde die wässerige Schicht rasch filtriert. Die Leitfähigkeit derselben betrug bei 0^0 nach fünf Minuten 86,3, nach einer Stunde 106,7, nach zwei Stunden 120,1, nach sechs Stunden 142.7 Einheiten und blieb nun konstant. Andere und zwar vielfach modifizierte Versuche ergaben zwar andere Zahlen, zeigten jedoch stets das starke Anwachsen der Leitfähigkeit.

Diese eigentümlichen Erscheinungen dürften wahrscheinlich folgendermassen erklärt werden: Die chinoiden Farbstoffe existieren unter normalen Verhältnissen nur als Monochloride; die zugehörige echten Ammoniumbasen sind also wie das Kalihydrat einsäurig. Die Leukobasen dagegen, z. B. Paraleukanilin, binden trotz ihrer grossen Schwäche doch drei Moleküle Salzsäure, wenigstens im festen Zustande, sind also eher dem dreiwertigen Aluminiumhydrat zu vergleichen. So dürften auch die Carbinole als Oxyleukobasen an sich ebenfalls drei Moleküle Salzsäure binden, sodass ursprünglich das wenn auch stark hydrolysierte dreifach saure Salz vorhanden sein dürfte, welches dann beim Ueber-

gange in das Farbstoffsalz Salzsäure in Freiheit setzen und damit das Anwachsen der Leitfähigkeit veranlassen wird, ein Vorgang, der sich annähernd folgendermassen darstellen lässt:

$$HO.C:[C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl]_3 \longrightarrow 2HCl + H_2O + C\begin{cases}[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2\\ C_6H_4=N(CH_3)_2Cl.\end{cases}$$

Da es sich jedoch hierbei um ziemlich komplizierte Verhältnisse[1]) handelt, wurden diese Versuche abgebrochen.

Bemerkt sei noch, dass gelegentlich der Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel für das Carbinol die bisher noch nicht bekannte erhebliche Löslichkeit des Hexamethylviolettchlorids in Chloroform konstatiert wurde: Das Farbstoffchlorid wird aus seiner wässerigen Lösung zum grossen Teil durch Chloroform extrahiert.

C. Umwandlung echter Farbstoffcyanide in Pseudoammoniumcyanide (Leukocyanide).

Aus den Farbstoffchloriden der Di- und Triphenylmethanreihe entstehen, wie im allgemeinen Teil bemerkt, durch Kaliumcyanid primär die ech-

[1]) Kompliziert wird der Vorgang auch dadurch, dass hydrolytisch gespaltene Chlorhydrate der Anilinreihe erhebliche Mengen ihrer Base an das Ausschüttelungsmittel abgeben. Als nämlich die wässerigen Lösungen der Chlorhydrate von Anilin, o-Toluidin, p-Bromanilin, Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin mit Benzol ausgeschüttelt wurden, waren in allen Fällen in der filtrierten Benzollösung bedeutende Mengen der Basen durch Fällen mit Salzsäuregas nachweisbar. Dieser vorläufig nicht weiter verfolgte Vorgang könnte sich wohl zum genauen Studium der Hydrolyse derartiger Salze eignen. Nicht hydrolysierte Salze z. B. Piperidinchlorhydrat, gaben natürlich an Benzol keine Base ab.

ten, salzartigen Farbstoffcyanide; ihre allmähliche Umwandlung in die Pseudoformen lässt sich schon sehr gut qualitativ beobachten. Versetzt man nämlich Lösungen von Brillantgrün, Malachitgrün, Krystallviolett und Fuchsin mit wenigen Tropfen verdünnter Kaliumcyanidlösung, so bleiben die Lösungen zunächst klar. Ziemlich schnell jedoch und etwa annähernd gleichzeitig wird Brillantgrün und Malachitgrün entfärbt und gefällt, während die beiden anderen Farbstoffe dazu eine merklich längere Zeit brauchen. Der Einfluss der Konstitution auf die Isomerisationsgeschwindigkeit zeigt sich also auch hier schon in rein qualitativen Versuchen. Am schärfsten lassen sich diese Vorgänge natürlich hier ebenfalls durch Leitfähigkeit bezw. deren allmähliches Sinken bis auf Null oder vielmehr den Chlornatriumwert nachweisen.

Die zur Herstellung des Gemisches (Farbstoffchlorid + Cyannatrium) nötige Cyanidlösung wurde durch Vermischen reiner Blausäure und reiner Natronlauge in äquivalenten Mengen für jeden Versuch frisch bereitet. Die aus Ferrocyankalium kohlensäurefrei dargestellte Blausäure war zufolge ihrer sehr geringen Leitfähigkeit (μ_{75} bei 25^0 = 0,43) rein.

Umwandlung von Pararosaniliniumcyanid in Pararosanilin-Leukocyanid.

Die Mischung von 1 Mol. Pararosanilinchlorid und 1 Mol. Natriumcyanid bleibt in der Verdünnung v_{512} nicht nur bei 0^0, sondern auch bei 25^0 zunächst

klar; bei 25° ist nach zehn Minuten, bei 0° erst nach einer Stunde eine deutliche Trübung zu beobachten. Dem entspricht, dass gemäss der folgenden Tabelle die Leitfähigkeit bei 0° viel langsamer als bei 25° zurückgeht. Man sieht ferner durch Vergleich mit den bei der Pararosanilinbase gefundenen Zahlen, dass die Umwandlung des echten Ammoniumcyanides in das Pseudocyanid langsamer vor sich geht, als die des echten Ammoniumhydrates in die Pseudobase, das Carbinol.

Nach Abzug des Kochsalzwertes ergab sich die

Leitfähigkeit von Pararosanilincyanid bei v_{512}.

t	μ bei 25°	μ bei 0°
1	74.9	36.0
2	68.7	—
3	63.4	34.8
5	51.3	33.6
10	35.8	31.4
30	18.5	24.7
60	11.9	18.6
130	—	12.5
206	8.1	—
217	—	9.3
—	—	*
457	—	2.4
525	4.7	—
23 Std. 45 Min.	3.2	—

Die erste Versuchsreihe bei 25° wurde, da in ihr die Umwandlung in das Leukocyanid fast völlig erreicht war, nach 24 Stunden abgebrochen; in der zweiten Reihe wurde konstatiert, dass die bei 0° nur

noch sehr langsam zurückgehende Leitfähigkeit durch Erwärmen auf 25^0 bei dem mit * bezeichneten Zeitpunkt, nachheriges Abkühlen und Messen bei 0^0 weiter vermindert werden konnte. Die Beobachtung wurde hier indessen nicht bis zur absoluten Konstanz dieses Systems durchgeführt.

Da a' für CN. bei $25^0 = 73.5$, so ist für Pararosaniliniumcyanid μ_∞ bei $25^0 = 97^0$. und μ_{512} bei $25^0 = 89.3$ (schätzungsweise). Daraus lässt sich berechnen, dass nach der ersten Minute bei 25^0 noch rund 85 pCt. des echten Ammoniumcyanides vorhanden sind.

Versucht man aus obigen Werten die Geschwindigkeitskonstante für den Uebergang des Ammoniumcyanides in das Leukocyanid nach der Gleichung zweiter Ordnung zu berechnen, so erhält man, wie bei der Carbinolisierung des Ammoniumhydrates sehr rasch fallende Werte, beispielsweise bei 25^0:

t:	30	60	130
k:	0.1958×10^{-3}	0.0462×10^{-3}	0.0098×10^{-3}

D. Leukocyanide.

1. Krystallviolett-Leukocyanid.

$CN.C[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$.

Krystallviolett-Pseudocyanid oder Hexamethyltriamidotriphenylacetonitril ist bisher noch nicht beschrieben worden. Man kann es ähnlich darstellen, wie *Müller* zuerst das Cyanid aus Pararosanilin erhielt, am bequemsten jedoch durch Zusatz überschüssiger Kaliumcyanidlösung zur kalten Farbstofflösung. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen

in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und durch Ammoniak als rein weisses Cyanid krystallinisch gefällt. Es ist in einem Exsiccator aus braunem Glas zu trocknen, da es sich bei längerer Belichtung schwach violett färbt.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn ist es löslich. Aus heissem Alkohol krystallisiert es in farblosen, kreuzweise über einander gelagerten Krystallen, aus Benzol in schwach bläulichen Nadeln. Beim Erhitzen färbt es sich zunächst grün, dann braun und schmilzt schliesslich unter Zersetzung bei 288—290°.

Analysen.

I. 0,1789 g Substanz gaben 22 ccm feuchten N. bei 19°,5 und 755 mm.

II. 0,1388 g Substanz gaben 16,9 ccm feuchten N. bei 15°,5 und 754 mm.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{26}H_{30}N_4$.:	I.	II.
% N. 14,42	14,09	14,19.

Durch Natronlauge wird das Cyanid selbst beim Aufsieden nicht verändert, durch Säuren werden Salze gebildet.

Krystallviolett-Leukocyanid-Trichlorhydrat,

$CN.C[C_6H_4N(CH_3)_2.HCl]_3$.,

scheidet sich aus der Lösung des Krystallviolett-Leukocyanides in Salzsäure nach längerem Stehen in schönen farblosen Krystallen ab, die nach dem Absaugen über Kalihydrat getrocknet wurden. An der Luft sind sie recht beständig, verwittern jedoch

im Exsiccator ein wenig. Sie lösen sich in Wasser völlig klar und farblos mit stark saurer Reaktion; auch von Alkohol werden sie aufgenommen.

Zur Analyse wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet und zwar wurde die Salzsäure massanalytisch bestimmt, indem die Lösung des Körpers mit einem Ueberschuss von $^1/_{10}$-Normalnatronlauge erwärmt und in dem Filtrat der Base der Alkaliüberschuss unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurückgemessen wurde.

Analyse.

0,7313 g Substanz banden 42,8 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, enthielten also 0,15605 g HCl.

Berechnet für $C_{26}H_{33}N_4Cl_3$.: Gefunden:

21,53 % HCl. 21,34 % HCl.

Chlorplatinwasserstoffsäure giebt mit dem Salze nur in konzentrierter Lösung und nach dem Erwärmen unter Zusatz von Alkohol, dagegen Kaliumdichromat- und Pikrinsäurelösung direkt Fällungen. Der durch überschüssige Sublimatlösung erhaltene weisse, flockige, in verdünnten Säuren leicht lösliche Niederschlag ist eine

Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid:

$[CN.C:[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3.3\,HgCl_2]$.

Analyse.

0,3327 g Substanz gaben 0,1919 g HgS.

Berechnet für $C_{26}H_{30}N_4Hg_3Cl_6$.: Gefunden:

49,59 % Hg. 49,72 % Hg.

Das jodwasserstoffsaure Salz des Krystallviolett-Leukocyanides stellt feine, farblose Nadeln

dar, die sich bei 180° schwarz färben und bei etwa 190° unter Gasentwickelung zersetzen. Aus seiner mit Jodwasserstoff schwach angesäuerten Lösung fällt durch Jodlösung, oder direkt aus einer Lösung des Trichlorides durch Jodjodkaliumlösung das Polyjodid, $CN.C:[C_6H_4N(CH_3)_2]_3.3HJ.J_2$., als brauner Niederschlag, der aus Alkohol in dunkelbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 183—184° erhalten wird.

Eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Analyse.

0,3831 g Substanz ergaben 0,4399 AgJ.

Berechnet für $C_{26}H_{33}N_4J_5$:	Gefunden:
61,42 % J.	62,04 % J.

Ein Tricyanid des Krystallviolett-Leukocyanides konnte weder bei Gegenwart noch bei Ausschluss von Wasser durch Einwirkung von Blausäure dargestellt werden.

Der Versuch, das Krystallviolett-Leukocyanid zu Hexamethyltriamidotriphenylacetamid bezw. zu Hexamethyltriamidotriphenylessigsäure zu verseifen, verlief ebenfalls resultatlos; wenigstens kann es aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nach längerem Stehen unverändert ausgefällt werden. Ebensowenig wurde es durch zwölfstündiges Kochen mit 25-prozentiger alkoholischer Kalilauge verändert.

2. Malachitgrün-Leukocyanid,

$$\begin{matrix}[(CH_3)_2NC_6H_4]_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.CN.,$$

wird zweckmässig durch Fällen der Farbstofflösung mit einer Kaliumcyanidlösung, jedoch ausschliesslich in der Kälte dargestellt, da der in der Wärme ent-

stehende grünliche Niederschlag zu zähen, in der Kälte spröde werdenden Klumpen zusammenbackt und unreine Präparate liefert. Durch Lösen des Rohproduktes in Salzsäure, Erwärmen mit Tierkohle und Fällen des erkalteten Filtrates mit Ammoniak wurde das Cyanid immer von grünlicher Farbe erhalten. Krystallisiert man jedoch aus einem Gemisch von Benzol und Essigäther um, so scheidet es sich in schönen, farblosen Krystallen ab, welche freilich schon beim Abwaschen mit Ligroïn auf Thon wieder eine schwach grünliche Farbe annehmen. Malachitgrün-Leukocyanid schmilzt unter Zersetzung und partieller Grünfärbung bei 176°. Es löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform, heissem Essigäther und Aether.

Analyse.

0,1083 g Substanz gaben 11,1 ccm feuchten N bei 14°,5 und 745,8 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3$.:	Gefunden:
11.85 % N.	11,86 % N.

Die Salze, z. B. das Chlorhydrat, krystallisieren viel schlechter als die des Krystallviolett-Leukocyanids, färben sich auch viel leichter und wurden deshalb nicht genauer untersucht.

3. Brillantgrün-Leukocyanid.

$$[(C_2H_5)_2NC_6H_4]_2 \diagdown C_6H_5 \diagup C.CN.$$

Darstellung und Eigenschaften des Rohproduktes sind denen der Malachitgrünverbindung ganz analog. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von

Benzol und Aethylacetat resultiert es in rein weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 160°, die sich jedoch auch nach einiger Zeit grünlich färben.

Analyse.

0,1365 g Substanz gaben 12 ccm feuchten N. bei 14°,3 und 754,6 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{33}N_3$:	Gefunden:
10,24 % N.	10,30 % N.

Brillantgrün-Leukocyanid-Dichlorhydrat,

$C_6H_5[C_6H_4N(C_2H_5)_2 . HCl]_2 : C . CN.$,

krystallisiert ziemlich schwierig aus der salzsauren Lösung des Leukocyanides in kleinen, fast farblosen, ein wenig gelblichen Krystallen, die beim Liegen an der Luft leicht grünlich werden. In kaltem Wasser ist es mit saurer Reaktion und schwach grünlicher Farbe löslich. Das Salz wurde in der beim Krystallviolett-Leukocyanid-Trichlorhydrat angegebenen Weise analysiert.

Analyse.

0,3626 g Substanz banden 15,3 ccm 1/10 Normalnatronlauge, enthielten also 0,05578 g Salzsäure.

Berechnet für $C_{28}H_{35}N_3Cl_2$:	Gefunden:
15,05 % HCl.	15,38 % HCl.

Die Lösung dieses Salzes giebt mit Pikrinsäure, Jodjodkalium und Quecksilberchlorid Fällungen, ähnlich wie die Leukocyanide des Krystallvioletts und Malachitgrüns.

E. Leukosulfonsäuren.

(Sulfonsäuren vom Carbinoltypus).

Von den Produkten der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Leukohydrate (Carbinole) bezw. Farbstoffsalze der Triphenylmethanreihe sind die Derivate der Brillantgrünreihe am besten charakterisiert und am leichtesten zu erhalten. Sie seien deshalb auch an die Spitze gestellt.

Brillantgrün-Leukosulfonsäure,

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.SO_3H.,$$

erhält man aus dem Carbinol nach folgender Gleichung durch Einwirkung von Schwefeldioxyd:

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2NC_6H_4]_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.OH + SO_3H_2 =$$

$$\begin{matrix}[(C_2H_5)_2NC_6H_4]_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.SO_3H + H_2O.$$

Brillantgrünsulfatlösung wird mit Ammoniak gefällt, die Fällung mit Aether aufgenommen und nach dem Absitzen und Filtriren in diese ätherische Lösung Schwefeldioxyd im Ueberschuss eingeleitet, wobei sich sogleich unter Entfärbung die farblose Sulfonsäure abscheidet. Zur Reinigung muss sie, wie wiederholte Schwefeldioxydbestimmungen ergaben, noch einmal in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt werden. Sie schmilzt bei 154°.

Bei der Analyse der im Exsiccator gewichtskonstant gewordenen Substanz wurde die als Sulfongruppe eingetretene Schwefligsäure hier wie in fast allen analogen Fällen massanalytisch bestimmt. Die im geschlossenen Destillationsapparat mit luft-

freiem Wasser und luftfreier Salzsäure übergossene Substanz wurde im Kohlensäurestrom gekocht, das entweichende Schwefeldioxyd in einem Jodlösung enthaltenden *Peligot*'schen Rohr absorbiert und der Ueberschuss der letzteren zurückgemessen. Zur Vermeidung von Jodverlusten war hinter die Vorlage noch eine Lösung von Natriumthiosulfat eingeschaltet worden, deren nur wenig veränderter Titer natürlich ebenfalls berücksichtigt wurde.

Analysen:

0,1331 g Substanz gaben 7,3 ccm feuchten N. bei 15^0,5 und 753 mm.

0,4251 g Substanz erforderten 17,90 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten mithin 0,05735 g Schwefeldioxyd.

Berechnet für $C_{27}H_{34}N_2SO_3$.:	Gefunden:
13,73 % SO_2.	13,49 % SO_2.
6,02 % N.	6,37 % N.

Wie schon aus der Methode der Schwefeldioxydbestimmung hervorgeht, wird also die Sulfogruppe aus dieser Sulfonsäure durch Mineralsäuren leicht als Schwefeldioxyd entfernt. Aehnlich wie bei den normalen Diazosulfonaten tritt auch hier der Geruch nach Schwefeldioxyd schon beim Uebergiessen der Verbindung mit Mineralsäuren auf.

Aus der Darstellung ist schon ersichtlich, dass die Substanz in Aether unlöslich, dagegen in Alkohol löslich ist. Wasser nimmt sie nur wenig mit saurer Reaktion auf; andere Flüssigkeiten lösen sie gar nicht. Die in der Kälte fast farblose wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen rasch dunkelgrün.

Verdünnte Natronlauge löst auch nur unter Zersetzung. Setzt man nämlich zu der wässrigen Suspension selbst bei Kühlung eine unzureichende Menge Natronlauge, so erhält man dunkelgrüne, nicht ganz klare Filtrate, die auch durch mehrfaches Filtrieren nicht völlig durchsichtig zu erhalten sind und sich beim Stehen unter Entfärbung völlig zersetzen. Heisse Natronlauge zersetzt augenblicklich und scheidet anscheinend Carbinol ab. In den alkalischen Filtraten wurde die schweflige Säure als Schwefelwasserstoff durch Reduktion mit Salzsäure und reinen Aluminiumspänen nachgewiesen. Die Leukosulfonsäure löst sich in verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe, die nach dem Verdünnen in Grün übergeht; sie wird also in Brillantgrünfarbsalz zurückverwandelt.

Beständiger und leichter rein zu erhalten ist die Verbindung dieser Sulfonsäure bezw. dieses inneren sulfonsauren Salzes mit einem Molekül Schwefelsäure. Sie entsteht direkt durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Farbstoffsalz.

Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure.

$$SO_4H_2[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2 > C \cdot SO_3H.$$
$$C_6H_5$$

Leitet man in eine wässrige Suspension von Brillantgrünsulfat unter Umrühren Schwefeldioxyd ein, so wird dasselbe bei fortgesetztem Einleiten nahezu völlig in eine farblose Substanz verwandelt. Etwaige in derselben noch befindliche Partikel unveränderten Farbstoffes können durch Filtration des Gemisches durch engmaschige, unge-

stärkte Gaze leicht zurückgehalten und entfernt werden, während der farblose Körper infolge seiner feinen Verteilung hindurchgeht. Er wird durch Absaugen auf einem gehärteten Filter von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Abpressen auf Thon über Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure getrocknet, wobei er seine ursprünglich rein weisse Farbe gegen eine schwach grünliche vertauscht. So wurde der Körper für die nachstehenden Analysen verwendet.

Das angelagerte Schwefeldioxyd wurde auf die oben beschriebene Weise, der Gesamtschwefel durch Oxydation der wässrigen Lösung des Körpers mit Natriumsuperoxyd und Ermittlung der Schwefelsäure in dem mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure neutralisierten Filtrat nach *Clemm* massanalytisch bestimmt.

Analysen.

I. 0,3119 g Substanz gaben 14,3 ccm feuchten N. bei 18^0 und 755,6 mm.

II. a) 0,2806 g Substanz erforderten 9,33 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten also 0,02988 g SO_2.

b) 0,3107 g Substanz erforderten 10,95 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten also 0,035086 g SO_2.

c) 0,3368 g Substanz erforderten 12,66 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten also 0,040576 g SO_2.

III. 1,3442 g Substanz bedurften zur Ausfällung des Schwefels als Schwefelsäure 19,6 ccm $^1/_2$-Normalchlorbaryumlösung, enthielten also 0,15711 g S

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{27}H_{36}N_2S_2O_7$.:	I.	II.	III.
4,97 % N.	5,29 % N.	a. 10,65 % SO_2.	11,69 % S.
11,35 % SO_2.		b. 11,29 % SO_2.	
11,36 % S.		c. 12,05 % SO_2.	

Brillantgrünsulfat-Leukosulfonsäure krystallisiert aus heissem Wasser in traubigen Aggregaten, die aus feinen farblosen Nadeln bestehen. Auch das umkrystallisierte Produkt wird allmählich grünlich; es schmilzt glatt bei 137° unter Gasentwicklung und Dunkelgrünfärbung. Seine schwachgrünliche wässrige Lösung reagiert sauer; sie wird durch Säurezusatz gelblich und hernach durch Erwärmen weinrot. Auch Chloroform und Alkohol wirken lösend, Benzol und Aether dagegen nicht.

Die Versuche, aus dem Sulfat durch Ausfällung der Schwefelsäure mit der berechneten Menge Baryumhydroxyd die vorher beschriebene freie Sulfonsäure zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat und wurden daher abgebrochen.

Aus Krystallviolett und Schwefeldioxyd liessen sich keine festen Produkte isolieren. Die entfärbten, sehr konzentrierten Lösungen schieden nämlich selbst nach längerem Stehen keine festen Körper ab; auch durch Zusatz von Alkohol konnte keine Fällung, sondern nur wieder Blaufärbung hervorgerufen werden. Beständiger ist das p-Rosanilinderivat.

Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure, sog. Fuchsinschweflige Säure,

$$[H_2N.C_6H_4]_2 \diagdown C.SO_3H + 2H_2O.,$$
$$ClH.H_2N.C_6H_4 \diagup$$

ist als Einwirkungsprodukt von schwefliger Säure

auf Pararosanilinchlorhydrat folgendermassen in fester Form erhalten worden. Man übergiesst das fein zerriebene Fuchsin mit sehr wenig Wasser und leitet anhaltend Schwefeldioxyd ein, wobei sich die feste „Fuchsinschweflige Säure" als fast weisse, nur ein wenig gelbliche, mikrokrystallinische Masse unter einer schwach bräunlichgelben Lösung absetzt. Sie wird rasch scharf abgesaugt und nur mit sehr wenig reinem Wasser nachgewaschen, da sie in schwefligsäurehaltigem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Trocknen nimmt sie bald eine schwach rötliche Färbung an, deren Intensität sich beim Aufbewahren allmählich vermehrt. Zufolge zahlreicher, mit jedesmal frisch dargestelltem Material ausgeführter Analysen erwies sie sich als genügend rein und enthielt exsiccatortrocken stets zwei Moleküle Krystallwasser.

Analysen.

1. 0,1436 g Substanz gaben 12,4 ccm feuchten N. bei 14^0 C. und 745,5 mm.
2. 0,2254 g Substanz erforderten 10,27 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten mithin 0,033066 g SO_2.
3. 0,3494 g Substanz gaben 0,1902 g $BaSO_4$.
4. 0,4033 g Substanz erforderten 18,06 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten mithin 0,057864 g SO_2.
5. 0,3625 g Substanz erforderten 16,49 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, enthielten mithin 0,052826 g SO_2.
6. 1,2736 g Substanz gaben 0,3802 g AgCl.

Zu den Schwefligsäurebestimmungen sind hier wie auch schon früher empirische Jodlösungen be-

nutzt und die verbrauchten ccm Jodlösung auf Kubikcentimeter $^1/_{10}$-normaler Lösung umgerechnet worden.

No.	Gefunden:	%	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_3O_3ClS+2H_2O$.:
1	10.01	N.	9.53
2	14.67	SO_2.	
3	14.96	SO_2.	
4	14.35	SO_2.	14,50
5	14.57	SO_2.	
6	7.38	Cl.	8,02

Diese Verbindung liegt sicher der bisher nur in Lösung bekannten Fuchsinschwefligen-Säure zu Grunde, da die wässrige (ev. mit wenigen Tropfen einer wässrigen schwefligen Säure versetzte) Lösung dieser Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure mit Aldehyden die bekannte Farbenreaktion in gleicher Weise und mit gleicher Nuance giebt. So z. B. färbt sich diese Lösung mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Formylphenylessigsäureäthylester ebenso wie ein aus p-Fuchsin, primärem Natriumsulfit und Salzsäure bereitetes Reagens. Die Farbenreaktion dieser Säure mit Aldehyden dürfte sich wohl so erklären, dass das an sich schon sehr leicht wieder in Fuchsin zurückgehende Schwefligsäure-Anlagerungsprodukt durch Aldehyde noch leichter in seine Komponenten gespalten wird, vielleicht indem der Aldehyd sich mit dem Fuchsin unter dem Einfluss der schwefligen Säure kondensiert. Wenn meine anderen vielfach variierten Versuche, aus wässrigen mit Schwefeldioxyd entfärbten p-Fuchsinlösungen die feste Säure zu isolieren, misslangen, so lag dies nur daran, dass

alle diese Lösungen wegen der Schwerlöslichkeit des Fuchsins verdünnt sein mussten und die Sulfosäure so unbeständig ist, dass sie beim Einengen in ihre Komponenten zerfällt. So beobachtete ich auch, dass sogar durch einen Kohlensäurestrom schon in der Kälte nach wenigen Minuten das Schwefeldioxyd partiell entfernt und damit der Farbstoff regeneriert wird.

II. Umwandlung von Azoniumbasen.

1. Rosinduline.

Die Versuche mit dem technisch wichtigsten Rosindulinfarbstoff, dem Phenylrosindulin, scheiterten an der Schwerlöslichkeit seines Chlorhydrates; das aus dem Handelsprodukt nach den Angaben von *O. Fischer* und *Hepp*[1]) rein dargestellte Salz gab nicht einmal bei v 1024 eine klare Lösung. Ich begnügte mich deshalb, durch die minimale Leitfähigkeit eines mit dem freien Phenylrosindulin geschüttelten Wassers nachzuweisen, dass Phenylrosindulin ein Nichtelektrolyt ist.

Etwas besser gelangen die Versuche beim Rosindulin selbst, von welch' wertvollem Material ich eine besonders für diese Zwecke bereitete, ganz reine Probe den HHrn. Prof. *Bernthsen* und *Schraube* verdanke. Aus dieser fein zerriebenen Rosindulinbase liess sich durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit der berechneten Menge Salzsäure und Leitfähigkeitswasser eine Chlorhydratlösung von der Verdünnung v 256 herstellen.

---

[1]) Berl. Berichte **21**, 2621.

Leitfähigkeit von Rosindulinchlorhydrat.

v	μ bei 25^0	μ bei 0^0	β ($0-25^0$)
256	94.0	49.9	0.0188
512	95.7		
1024	95.9		
∞ im Mittel	99.5	52,7 aus β	

Aus obigen Zahlen lässt sich für die echte Ammoniumbase, das Rosinduliniumhydrat, berechnen:

$$\mu\infty \text{ bei } 25^0 = 225.3$$
$$\mu\infty \text{ bei } 0^0 = 129.9.$$

Die Umwandlung der Rosinduliniumbase

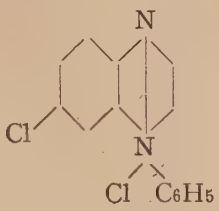
in freies Rosindulin im System (Rosindulinchlorhydrat $_{v256}$ + NaOH $_{v256}$ = Rosinduliniumhydrat $_{v512}$ + NaCl $_{v512}$.) erfolgt ausserordentlich rasch, ist aber, obgleich augenblicklich nach dem Mischen der Lösungen die Hauptmenge der Pseudobase ausfällt, dennoch in den letzten Umsetzungsstadien gut zu verfolgen; jedoch zeigte das gemessene System eine Abnormität. Trotz anfänglich raschen Sinkens blieb nämlich der Leitfähigkeitswert erheblich über dem Kochsalzwert stehen, um alsdann sogar wieder zu steigen, — eine wiederholt beobachtete Erscheinung, welche hier wohl nach den bereits vorliegenden Beobachtungen[1]) durch Anziehung von Kohlensäure seitens der Ammoniumbase hervorgerufen sein dürfte. Ich verzichte deshalb auf Wiedergabe der wenig charakteristischen Messungen an diesem System und erwähne nur, dass beispielsweise bei 25^0 der Maxi-

[1]) Ann. d. Chem. **256**, 237.

malwert von 23.4 Einheiten nach 22 Minuten auf 5.5 Einheiten gefallen war.

2. Rosindonchloride und Rosindone.

Von diesen Körpern mit der charakteristischen chlorhaltigen Gruppe



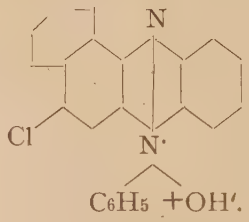
wurde mir Rosindonchlorid, Isorosindonchlorid und Chlorphenophenazoniumbromid durch Herrn Professor *O. Fischer* freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Präparate konnten der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden; sie wurden nur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die wässrigen Lösungen waren nie ganz klar; speciell im Falle des Chlorphenophenazoniumbromids setzten sie Flocken und Häutchen an den Gefässwandungen ab. Vielleicht erklären sich aus diesem Umstande verschiedene Abnormitäten so vor allem die abnorm grosse

Leitfähigkeit des Rosindonchlorids:

v:	64	128	256	512	1024
bei 25^0 μ:	128.8	132.5	135.6	137.6	138.8
bei 0^0 μ:			72.6		
β ($0-25^0$):			0.0186		

Durch graphische Extrapolation wurde $\mu_{32} = 124{,}5$ und $\mu_\infty = 140{,}5$ gefunden, sodass sich die Differenz $\Delta_{1024-32}$ zu 14.3 und die Wanderungsgeschwindigkeit

des Chlorrosindonkations zu 70.3 bei 25^0 bezw. 37.6 bei 0^0 ergeben würde. Diese letzteren Werte sind verdächtig hoch, nämlich etwa dreimal so gross, als diejenigen für ähnliche Farbstoffkationen von annähernd gleicher Atomzahl. Trotzdem liess sich wenigstens mit Sicherheit erkennen, dass im System (Rosindonchlorid v_{256} + 1 Mol. Na OH v_{256} = NaCl v_{512} + Chlornaphtophenazoniumhydrat v_{512}.) diese letztere Base als echtes Ammoniumhydrat vorhanden ist und bleibt. Denn die Mischung erhält sich während der Beobachtungsdauer klar und ihre sehr grosse Leitfähigkeit ging nur so langsam zurück, wie dies bei sehr weitgehend dissociierten Basen infolge von Kohlensäureabsorption stets beobachtet wird. Die Lösung enthält also die sich nicht isomerisierende Ammoniumbase, das Chlornaphtophenazoniumhydrat:



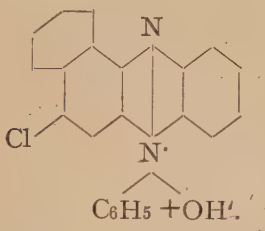
Denn es wurde nach Abzug des Chlornatriumwertes beobachtet:

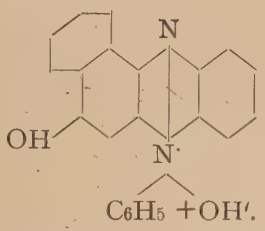
Die Leitfähigkeit für Chlornaphtophenazoniumhydrat bei 0^0 und v_{512}:

t:	2	5	10	30	60
μ:	110.4	105.6	103.3	100.4	99.2

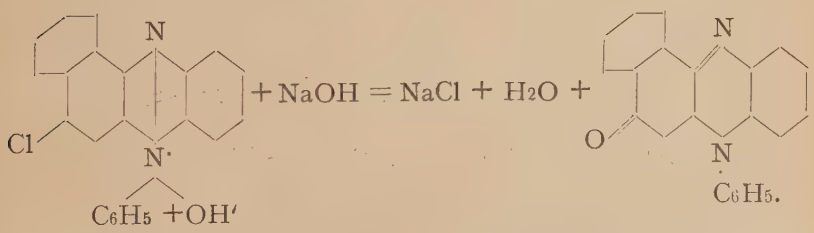
Das System (Rosindonchlorid + 2 Mol. NaOH) ergab bei v_{512} bei 0^0 und bei 25^0 rasch sinkende,

aber ungleich höhere Leitfähigkeitswerte. Da in diesem System ausser einem Molekül Chlornatrium entweder ein Molekül Natriumhydrat und ein Molekül Chlornaphtophenazoniumhydrat (1) oder noch ein zweites Molekül Chlornatrium und ein Molekül Oxynaphtophenazoniumhydrat (2) vorhanden sein könnte,

1. 

2. 

eine Entscheidung hierüber aber nicht möglich ist, so hat die Anführung und Diskussion der gefundenen Leitfähigkeitswerte keine Bedeutung. Man kann jedoch aus den anfangs hohen, aber namentlich bei 25^0 rasch sinkenden Werten wenigstens sicher soviel schliessen, dass anfangs auch hier eine echte Ammoniumbase vorhanden ist. Wahrscheinlich wird dieselbe Chlornaphtophenazoniumhydrat sein, welches sich unter dem Einfluss der Natronlauge allmählich nach der Gleichung



zu Rosindon umsetzen dürfte. Damit stimmt überein,

dass die Mischung anfangs klar ist, aber langsam bei 0^0, rasch dagegen bei 25^0 Rosindon abscheidet.

Das einfache (nicht von der Naphtalinreihe derivierende) Chlorphenophenazoniumbromid gab in Lösung ein sehr schlechtes Minimum. Seine absoluten Leitfähigkeitswerte sind viel kleiner als die des vorher besprochenen Chlornaphtophenazoniumchlorids und liegen den normalen Werten für Farbstoffsalze nahe. Ihre starke Zunahme deutet auf eine erhebliche Hydrolyse.

Leitfähigkeit von Chlorphenophenazoniumbromid.

v:	64	128	256	512	1024
μ:	82.8	88.3	91.8	96.0	101.1

Weitere Versuche mussten wegen der Zersetzlichkeit des Salzes schon in rein wässeriger Lösung unterbleiben, da sich aus der Lösung langsam ein graubrauner Niederschlag abschied.

Rosindon selbst erwies sich als Nichtelektrolyt.

3. Flavindulin.

Der Farbstoff wurde nach den Angaben von *Hinsberg* und *Garfunkel*[1]) dargestellt. Um ihn jedoch ganz aschenfrei zu erhalten, wurde die Base in Chloroform gelöst, nach der Filtration mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und das durch Eindampfen erhaltene Chlorhydrat nochmals umkrystallisiert.

---

[1]) Ann. Chem. **292**, 266.

Leitfähigkeit von Flavinduliniumchlorid.

	υ:	64	128	256	512	∞
bei 25°	μ:	86.3	89.1	91.0	92.5	97.0 im Mittel
„ 0°	μ:	44.4	46.5	47.2	47.5	50.2 aus β
β.(0°—25°:		0.0194	0.0191	0.0193	0.0195	

im Mittel 0.0193

Die Leitfähigkeit des Chlorhydrates zeigt, dass es sich von einer echten, starken Azoniumbase ableitet. Das System (Flavindulinchlorhydrat v_{256} + NaOH v_{256} = Flavindulinbase v_{512} + NaCl v_{512}.) liess dagegen selbst bei 0° keinerlei Andeutung des dem Farbsalz zugehörigen echten Azoniumhydrates erkennen. Wie sofort das freie Flavindulin quantitativ ausfiel, so wurde auch — abgesehen von dem unvermeidlichen kleinen Temperaturfehler — der Nullwert bezw. der Kochsalzwert fast sofort erreicht. Gefunden wurde — wieder nach Abzug des Chlornatriumwertes:

Die Leitfähigkeit der Flavindulinbase bei 0° und υ 512.

t:	1	2	3	5	10	20	60
μ:	3.4	2,4	1.9	1.3	0.7	0.3	0.0

Das Flavinduliniumhydrat isomerisiert sich also fast augenblicklich zur isomeren Pseudoflavindulinbase.

III. Nichtumwandelbare Farbstoffbasen.

1. Phenosafraninbase.

Für Phenosafraninchlorhydrat, das ich in vorzüglicher Reinheit der Freundlichkeit des Herrn Prof. *Nietzki* verdanke, konnte ich auch nach wieder-

holtem Ausfällen des Farbstoffes aus seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser nicht die Leitfähigkeitswerte *Miolatis* erhalten. Die meinigen blieben stets fast zehn Einheiten höher und waren konstant, sodass ich sie für richtig halten muss. Ich verwandte bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Farbstoff.

Leitfähigkeit von Phenosafraninchlorhydrat.

v:	256	512	1024	∞
μ bei 25°:	90.6	91.7	92.6	96.0 im Mittel
μ bei 0°:	48.2	48.6	48.7	50.9 aus β
β . (0° — 25°):	0.0187	0.0188	0.0190	0.0188 im Mittel

Die Messung der Mischung (Phenosafraninchlorhydrat $_{v256}$ + NaOH $_{v256}$ = NaCl $_{v512}$ + Phenosafraninbase $_{v512}$.) ergab — wieder nach Abzug des Chlornatriumwertes — folgende

Leitfähigkeit der Phenosafraninbase bei v 512.

t:	2	5	10	30	60	120	150
μ bei 25°:	176.6	176.6	174.4	170.3	162.3	146.8	138.3
μ bei 0°:	112.3	108.5	105.5	102.2	100.3	94.1	92.3

Phenosafraninhydrat ist also eine ebenso starke als beständige, nicht isomerisierbare Ammoniumbase; da der Grenzwert für Phenosafraninhydrat bei 25° = 221,8 bei 0° = 128.1 ist, so bleibt die beobachtete Differenz der Leitfähigkeit gegen den Grenzwert nur wenig hinter derjenigen zurück, die sich bei den stärksten Basen wie Kali oder Phenyltrimethylammoniumhydrat stets zeigt. Sie beträgt z. B. für Phenosafraninhydrat bei $_{v512}$ und 25° 45.2

Einheiten, für Phenyltrimethylammoniumhydrat bei v 256 und 25° 39 Einheiten.

Dass das Sinken der obigen Leitfähigkeitswerte fast ausschliesslich auf Absorption von Kohlensäure in dem nur lose verschlossenen Messgefässe zurückzuführen ist, war schon in Anbetracht der Existenz von Phenosafraninkarbonat wahrscheinlich, wurde jedoch dadurch direkt bewiesen, dass auch eine nicht unwandelbare, echte quaternäre Ammoniumbase unter denselben Bedingungen sich ganz analog verhielt. Gefunden wurde nämlich für

Trimethylphenylammoniumhydrat,

dass dessen Anfangsleitfähigkeit μ_{256} bei 25° = 189.8 nach einer Stunde auf 185.0, nach 4 Stunden auf 158.6, nach 24 Stunden auf 80.4 Einheiten im Leitfähigkeitsgefäss gefallen war.

Das „feste Phenosafranin" ist schon nach *Nietzki* und *Otto* [1]) nicht die echte unveränderte Base. Ein nach deren Angaben hergestelltes, sehr schön krystallisiertes Präparat, das frei von Kohlensäure war, indessen je nach der Bereitung entweder Spuren von Schwefelsäure oder von Salzsäure enthielt, war in Wasser schwer löslich (,was schon gegen die echte Ammoniumbase spricht,) und ergab folgende eigentümliche Leitfähigkeitswerte bei 25°; als Molekulargrösse wurde die durch Analysen festgelegte Zahl 304,3 angenommen.

Leitfähigkeit des festen Phenosafranins.

v:	256	512	1024
μ bei 25°:	80.2	82.4	83.2

[1]) Berl. Ber. 21, 1592.

Wie man sieht, sind diese Zahlenwerte für eine Ammoniumbase auffallend klein und erinnern vielmehr an die eines Salzes, wofür auch die geringe Zunahme der μ-Werte mit der Verdünnung spricht. Die Erscheinung wurde jedoch, als dem ursprünglichen Zweck der Arbeit ferner liegend, nicht eingehender untersucht.

2. Methylenblaubase.

Das nach *Bernthsen's*[1]) Angaben gereinigte Chlorhydrat ergab mir dieselben Leitfähigkeitswerte bei 25^0 wie *Miolati*:

v:	256	512	∞	
μ bei 25^0:	93.3	95.5	99.4	im Mittel
μ bei 0^0:	49.0	49.9	51.9	aus β
β (0^0—25^0):	0.0190	0.0191.		

Die freie Methylblaubase, untersucht im System (Methylenblauchlorid v_{256} + NaOH v_{256} = NaCl v_{512} + Methylenblaubase v_{512}.) ist eine starke, in verdünnter, wässriger Lösung bei 0^0 wie bei 25^0 ziemlich beständige, echte Ammoniumbase, deren Leitfähigkeit ebenfalls im wesentlichen durch Absorption von Kohlensäureanhydrid langsam zurückgeht. Gefunden wurde nach Abzug des Chlornatriumwertes die

Leitfähigkeit der Methylenblaubase bei v_{512}.

t:	2	5	10	30	60	90	245
μ bei 0^0:	98.8	96.5	94.9	93.5	—	90.7	79.2
μ bei 25^0:	149.9	148.1	147.2	139.8	132.4	—	—

[1]) Ann. d. Chem. 230, 139.

Die Werte der Methylenblaubasenlösung bleiben, wie man sieht, bei 0^0 recht stabil; bei 25^0 sinken sie allerdings etwas rascher als die der Safraninbase und des Phenyltrimethylammoniumhydrates. Deshalb dürfte hier durch das Fallen der μ-Werte ausser einem Kohlensäurefehler auch noch eine obgleich geringe Zersetzung der Base angedeutet werden, um so mehr als die nach *Bernthsen* aus konzentrierten Lösungen erhaltene feste Methylenblaubase nach jenem Autor und auch nach meinen Versuchen schon Zersetzungsprodukte enthält.

Wahrscheinlich auch infolge grösserer Zersetzlichkeit der Methylenblaubase liegen deren Anfangswerte nicht wie die aller „starken Basen" nur um rund 30—40 Einheiten bei 25^0 tiefer als die theoretisch berechneten, sondern differieren noch weit mehr. Da sich nämlich für die Methylenblaubase $\mu\infty$ bei 25^0 zu 225.2 und bei 0^0 zu 129.1 Einheiten berechnet, so bleiben die beobachteten Anfangswerte bei 25^0 um rund 75, bei 0^0 um rund 30 Einheiten, also um etwa das Doppelte zurück.

Die bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig im Vakuum zur Trockne eingedampfte Lösung der mit Silberoxyd hergestellten Base besass die von *Bernthsen* (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Die entchlorte Lösung roch ein wenig nach Dimethylamin. Der feste Rückstand zeigte in wässriger Lösung bei 25^0 und v_{512} die molekulare Leitfähigkeit von rund 48 Einheiten, also mehr als 100 Einheiten weniger als die direkt hergestellte und gemessene wässrige Lösung. Die Leitfähigkeit dieses festen Rückstandes wird jedenfalls teilweise auch von den Zer-

setzungsprodukten der Base bezw. vielleicht von Methylenblaukarbonat herrühren, sodass dieser Rückstand nur zum Teil aus unzersetzter Methylenblaubase bestehen kann.

Den HHrn. Professoren Dr. *Bernthsen,* Dr. *O. Fischer,* Dr. *Laubenheimer* und Dr. *Nietzki,* welche mir verschiedene Farbstoffe zur Untersuchung überliessen, danke ich hierfür an dieser Stelle aufrichtig.

Ueber Cyanoform.

Durch die erneute und genauere Untersuchung des vor einigen Jahren[1]) von *H. Schmidtmann* entdeckten, aber nicht eingehend studierten Cyanoforms ist ein Vergleich dieses Tricyanmethans mit dem Trinitromethan, welches ebenso wie seine Salze und Ester von *A. Hantzsch* und *Rinkenberger*[2]) eingehend studiert worden ist, bezweckt und auch durchgeführt worden. Die Parallele zwischen Nitroform und Cyanoform ist so überraschend, wie man es bei dem sonst recht verschiedenen Verhalten von Nitro- und Cyanverbindungen kaum erwarten sollte.

Nach *Rinkenberger*'s Messungen ist das Nitroform eine sehr starke Säure. Da jedoch echte Nitrokörper $R.CH_2.NO_2$., wie *A. Hantzsch* und *O. W. Schultze*[3]) gezeigt haben, überhaupt keine Säuren sind, wohl aber durch Alkalien zu den an sich sauren Isonitrokörpern R.CH:NO.OH. umgestellt werden

---

[1]) Berl. Ber. **29**, 1171.

[2]) Berl. Ber. **32**, 628.

[3]) Berl. Ber. **29**, 699.

können, deren Salze also das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten, (R . CH : NO . OMe.) so muss dem Nitroform in wässeriger Lösung ebenso wie in seinen Salzen die Isotrinitromethanformel $[NO_2]_2 : C : NO . OH$. zukommen, während das wasserfreie farblose Nitroform wahrscheinlich das echte Trinitromethan $[NO_2]_2 : CH . NO_2$. ist.

Eine Analogie zwischen Nitroform und Cyanoform zeigt sich bereits darin, dass Cyanoform nicht nur eine deutlich ausgesprochene, sondern sogar eine äusserst starke Säure ist und zwar anscheinend ebenso stark wie Nitroform. Seine Salze sind gleich denen des Nitroforms Neutralsalze, die nicht hydrolytisch gespalten sind.

Auch bei der Aetherifikation ist zwischen Cyanoform und Nitroform völlige Analogie vorhanden: Aus Cyanoformsilber erhält man ebenso wie aus Nitroformsilber „Kohlenstoffäther", also z. B. durch Jodmethyl Tricyanäthan bzw. Trinitroäthan.

Diese Analogie im Verhalten wird auch durch Analogie der Konstitutionsformeln auszudrücken sein. Ebenso wie Nitrogruppen durch Eintritt in Methan nicht direkt saure Eigenschaften hervorrufen, genau ebenso geschieht dies nicht, wenn Wasserstoffatome des Methans durch Cyangruppen ersetzt werden. Wie das indifferente, echte Nitroform $(NO_2)_2:CH.NO_2$., so wird auch das echte Cyanoform $(CN)_2 : CH . CN$. höchstens in wasserfreien Lösungsmitteln bezw. in reinem Zustande anzunehmen und dann aber auch indifferent sein, wobei es sich zudem sehr rasch polymerisiert; wie die Jonen und

Salze des Nitroforms der Isoreihe angehören, so werden auch das ionisierte Cyanoform und die Cyanoformsalze thatsächlich vom Isocyanoform $[CN]_2:C:C:N.H.$ derivieren. Die Metalle werden mithin in beiden Fällen nicht am Kohlenstoff, sondern an dem negativeren Element gebunden sein, — also beim Isonitroform am Sauerstoff, bei Isocyanoform am Stickstoff, — indem eine Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Sauerstoff resp. Stickstoff statthat, was auch der Stellung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff im periodischen System und der von *Nef* höchstwahrscheinlich gemachten Formel für das Cyankalium $C:N.K.$ entspricht. Man gelangt soweit zu folgender Formel für die Cyanoformsalze: $(CN)_2:C:C:N.Me.$ und zu folgender Parallele zwischen Nitroform und Cyanoform:

$$H.C \vdots (NO_2)_3. \rightarrow \overset{\diagup\!\!\diagup (NO_2)_2}{C} = NO.O' + H: \rightarrow \overset{\diagup\!\!\diagup (NO_2)_2}{C} = NO.O.Me.$$

echtes Nitroform. Isonitroform-Ionen. Isonitroformsalz.

$$H.C \vdots (CN)_3. \rightarrow \overset{\diagup\!\!\diagup (CN)_2}{C} = CN' + H: \rightarrow \overset{\diagup\!\!\diagup (CN)_2}{C} = CN.Me.$$

echtes Cyanoform. Isocyanoform-Ionen. Isocyanoformsalz.

Sehr auffallend in jedem Falle bleibt die Thatsache, dass drei Cyangruppen — nach Umstellung einer in die Isocyangruppe — eine so ausserordentlich starke Säure erzeugen, die der Trichloressigsäure vergleichbar ist, umso mehr als zwei Cyan-

gruppen nur minimal acidificieren, wie aus der Untersuchung des neutral reagierenden Methylencyanids und seiner stark hydrolytisch gespaltenen Salze hervorgeht. Auch das sogenannte Cyanoformalkoholat d. h. der Imidoäther des Cyanoforms, auf den später näher eingegangen werden wird und der

$$(CN)_2 : CH . C \begin{cases} NH \\ OC_2H_5. \end{cases}$$

auch nur zwei Cyangruppen enthält, ist ebenfalls nur eine sehr schwache Säure.

Eine weitere Analogie zwischen Nitroform und Cyanoform besteht auch bei der Alkylierung, die in beiden Reihen nur mit Hülfe der Silbersalze gelingt. Wie Nitroformsilber, obgleich es ein Isonitrokörper ist, also das Metall am Sauerstoff gebunden hat, doch durch Alkylierung keine Sauerstoff-, sondern Kohlenstoffester erzeugt, z. B. Trinitroaethan $CH_3 . C \vdots (NO_2)_3$., so gibt auch Cyanoformsilber, obwohl es ein Isocyankörper ist, das Metall mithin am Stickstoff enthält, dennoch keine Stickstoff-, sondern ebenfalls nur Kohlenstoffester, nämlich das noch unbekannte Tricyanäthan $CH_3 \cdot C \vdots (CN)_3$., bezw. mit Benzyljodid das Tricyanäthylbenzol $C_6H_5 . CH_2 \cdot C \vdots (CN)_3$. Es hat also bei der Alkylierung von Nitroform- und Cyanoformsilber eine Atomumstellung statt.

Die Analogie zwischen Trinitro- und Tricyanderivaten erstreckt sich auch auf das Verhalten der aus beiden Reihen durch Alkylierung zu erhaltenden Kohlenstoffäther: Beide spalten leicht eine der drei Gruppen in Form ihrer Hydroxylverbindung ab im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot CX_3 + H . OH = R . CHX_2 + X . OH.$$

So geht Trinitroäthan durch Alkalien leicht in Dinitroäthan und Salpetersäure über:

$CH_3.C:(NO_2)_3 + H.OH = HNO_3 + CH_3.CH:(NO_2)_2.$

Methylcyanoform oder Tricyanäthan spaltet sich leicht primär in Dicyanäthan und Cyansäure:

$CH_3.C:(CN)_3 + H.OH = HO.CN + CH_3.CH:(CN)_2.$

Das Dicyanäthan wurde allerdings nur indirekt, nämlich durch Ueberführung in Isobernsteinsäure nachgewiesen; dafür liess sich aber aus dem analogen Benzylcyanoform $C_6H_5.CH_2.C:(CN)_3$. direkt das Dicyanderivat, also Benzylmalonitril $C_6H_5.CH_2.CH:(CN)_2$., unter Freiwerden von Cyansäure, bezw. Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, isolieren.

Einige specielle Eigentümlichkeiten des Cyanoforms werden in dem folgenden experimentellen Teil noch erwähnt werden.

Experimentelles.

Cyanoform

wurde nach *Schmidtmann*[1]) aus dem Dinatriumsalz des Malonitrils dargestellt, das Chlorcyan wurde jedoch durch das glatterreagierende und nach *Scholl*[2]) leicht zugängliche Bromcyan ersetzt.

Beim Zusatz von Aether zu der angesäuerten wässerigen Cyanoformnatriumlösung entstehen, wie schon *Schmidtmann* als merkwürdig hervorhebt, drei Schichten. Es befindet sich nämlich zwischen der wässerigen und der ätherischen Flüssigkeit eine grünlich gelb gefärbte Zwischenschicht, welche erst durch sehr viel Aether verschwindet und nach *Schmidtmann* die Hauptmenge des Cyanoforms enthält. Dieses eigentümliche Phänomen, welches an das Verhalten der Silicoduodeciwolframsäure und anderer komplexer Säuren sowie an *F. A. H. Schreinemaker*'s[3]) Beobachtungen über die Phasen zwischen

[1]) Berl. Ber. 29, 1171.
[2]) Berl. Ber. 29, 1823.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1898, 543.

Wasser, Aether und Aethylencyanid erinnert, ist etwas genauerer verfolgt worden.

Der Einfluss der Temperatur

auf das Verhältnis der drei Schichten ergiebt sich aus folgendem Schätzungsversuch: Ein mit Teilung versehenes, mit Glasstopfen gut verschliessbares Standgläschen wurde mit angesäuertem Wasser (Schicht I), der grünlichgelben Cyanoformzwischenschicht (Schicht II) und mit Aether (Schicht III) gefüllt und nach jedesmaligem Umschütteln die Höhe der einzelnen Schichten bei verschiedenen Temperaturen abgelesen.

Tabelle.

Temperatur:	Höhe in mm:			Summe der Höhen in mm:
	Schicht I.	Schicht II.	Schicht III.	
— 13°	17,0	18,0	6,0	41,0
— 6°	18,0	19,0	5,0	42,0
+ 1°	17,5	19,5	5,5	42,5
+ 7°	17,0	19,0	7,0	43,0
+ 10°	17,0	18,5	7,5	43,0
+ 16°	17,0	17,0	9,0	43,0
+ 19°	16,0	15,5	11,5	43,0
+ 25°	16,0	14,5	12,5	43,0
+ 28°	16,5	15,0	13,5	45,0

Wie man sieht, ist gerade bei mittlerer Temperatur das Verhältnis der Schichten wenig veränderlich; bei höherer Temperatur wird die Zwischenschicht in zunehmendem Masse von der aetherischen absorbiert, während bei niederer Temperatur das umgekehrte Verhalten statthat. Die wässerige, saure Schicht verändert ihr Volumen kaum.

Zur Ermittlung der

Zusammensetzung der mittleren Schicht

wurden zunächst bestimmte Mengen derselben, die sich ohne erhebliche Gewichtsabnahme abwägen liessen, in Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Drei Versuche, die mit Schichten, welche ohne Einhaltung einer bestimmten Temperatur erhalten worden waren, angestellt wurden, ergaben einen mittleren Gehalt von 9,36 pCt. an Cyanoform.

Angewandte Substanz:	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-Normal-NaOH, 1 ccm = 0,0091143 g $(CN)_2:C:CN.H.$	Gefund. Gehalt an $(CN)_2:C:CN.H.$	Gefund. Gehalt an $(CN)_2:C:CN.H.$ in %:	Mittelwert des %-Gehaltes:
1,1483	11,5	0,1048	9,13	9,36
2,1267	21,9	0,1996	9,38	
0,7148	7,5	0,06835	9,56	

Sodann wurde in einer gewogenen Menge Mittelschicht durch Zusatz überschüssigen Aetzkalkes das Cyanoform und Wasser gebunden und aus dem Gewichtsverlust der Aether berechnet. Der Cyanoformgehalt wurde aus dem prozentischen Mittelwert für die angewandte Menge Schicht II berechnet und das Wasser dann aus der Differenz gefunden.

Analyse.

0,7814 g Schicht II ergaben 0,5679 Aether,
0,07314 Cyanoform,
0,14036 Wasser.

Die gefundenen, in Prozenten ausgedrückten Werte stimmen in Anbetracht der unvermeidlichen Fehlerquellen genügend auf die Formel:

$[CN)_2 : C : CN.H + 10H_2O + 10C_2H_5 . O . C_2H_5]$.

Berechnet für obige Formel:

9,01 % Cyanoform. 17,80 % Wasser. 73,19 % Aether.

Gefunden:

9,36 % Cyanoform. 17,96 % Wasser. 72,68 % Aether.

Es kann also die Zusammensetzung der Zwischenschicht bei mittlerer Temperatur approximativ durch genannte Formel ausgedrückt werden. Hervorzuheben ist noch, dass die Zusammensetzung der Zwischenschicht von dem Volumen der übrigen beiden Schichten wenig beeinflusst wird, da die analysierten Zwischenschichten nicht nur mit wechselnden Mengen von Aether, sondern auch aus angesäuerter, wässeriger Cyanoformnatriumlösung von wechselnder Konzentration erzeugt worden waren.

Verhalten der wässerigen Cyanoformlösung.

Während das reine, unverdünnte Cyanoform nach *Schmidtmann* sich ausserordentlich rasch zu einer gelben, krystallinischen Masse polymerisiert, was am besten beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung beobachtet werden kann, ist Cyanoform in wässeriger Lösung recht stabil. Derartige Lösungen stellt man am bequemsten durch Digerieren von Cyanoformsilber mit einer zur Zersetzung nicht genügenden Menge Salzsäure dar. Das erhaltene Filrat, die „Isocyanoformlösung", ist stets schwach grünlich gelb gefärbt. Diese Färbung kann zwar,

wie schon *Schmidtmann* zeigte, durch Kochen mit Tierkohle beseitigt werden, tritt aber unter dem Einfluss der Luft bald wieder auf.

Mit Natriumhydroxyd ist Cyanoformlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator scharf titrierbar. Der Titer geht weder beim monatelangen Stehen noch beim Aufsieden zurück. Auch durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die wässerige Cyanoformlösung in der Hitze nicht zerstört. Mit Wasserdampf ist es gar nicht flüchtig.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Die Bestimmung der „Stärke" des Cyanoforms geschah durch Feststellung seiner elektrischen Leitfähigkeit. Zur Messung derselben wurde (hier wie auch im ersten Teil dieser Arbeit) das bekannte Verfahren von *Kohlrausch* mit den von *Ostwald* beschriebenen Abänderungen durch Wechselstrom, Telephon, Wheatstonesche Brücke u. s. w. angewendet.

Zu den Leitfähigkeitsbestimmungen wurden die auf die erwähnte Weise aus Cyanoformsilber und Salzsäure erhaltenen Lösungen titriert, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und nun bei 0^0 und 25^0 in den bekannten Verdünnungen gemessen. Zur Ermittelung des Grenzwertes wurde die durch Neutralisation der Cyanoformlösung mit Natron und Phenolphtaleïn erhaltene Cyanoformnatriumlösung sowohl bei 0^0 als auch bei 25^0 gemessen. Der nachstehenden Tabelle sind die nach *Bredigs* empirischer Regel berechneten Grenzwerte hinzugefügt.

Es bedeutet:

t = Temperatur.

100 m = prozentischer Dissociationsgrad.

Die anderen Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in der vorliegenden ersten Abhandlung.

Isocyanoformnatrium.

v	μ bei 25^0	Ber. ∞ 25^0	bei μ o^0	β. (o^0 — 25^0)
64	81,6	92,6	41,3	0,0198
128	83,7	91,7	43,1	0,0194
256	85,1	91,1	44,6	0,0190
512	87,1	91,1	46,0	0,0189
1024	87,5	90,5	47,5	0,0183
		im Mittel		im Mittel
∞	91,4	91,4	47,8 aus β	0,0191

Auffallend ist bei diesen Werten erstens, dass die aus den Einzelmessungen extrapolierten Grenzwerte nicht annähernd denselben Wert geben, sondern mit der Verdünnung nicht unerheblich schwanken; zweitens, was damit zusammenhängt, dass die Differenz Δ 1024—64 bei 25^0 nur rund sechs Einheiten beträgt und nicht grösser ist als dieselbe Differenz bei o^0. Allein das in der folgenden Tabelle wiedergegebene Resultat wird durch diese vorläufig unerklärlichen Abweichungen nicht beeinflusst.

Isocyanoform.

v:	32	64	128	256	512	1024
μ bei 25^0:	339,6	346,5	351,1	354,7	356,9	358,3
μ bei o^0:	215,9	219,3	222,0	223,2	225,6	225,1
$\beta(o^0—25^0)$:	0,0146	0,0147	0,0147	0,0148	0,0147	0,0149

im Mittel 0,0147.

Wie man sieht, ist Cyanoform äusserst stark sauer, also schon bei mässiger Verdünnung so wenig vom Grenzwerte des Leitvermögens entfernt, dass sich eine Dissociationskonstante wegen Versagens

des Verdünnungsgesetzes nicht berechnen lässt. Hervorzuheben ist ferner, dass der aus obigen μ-Werten berechnete Temperaturcoefficient des Isocyanoforms völlig normal ist und sich von dem der Salzsäure (0,0144) nicht wesentlich unterscheidet.

Eine partielle intramolekulare Umlagerung in diesen „Isocyanoformlösungen" etwa zu echtem Cyanoform ist also schon mit Rücksicht auf diesen kleinen Temperaturcoefficienten ganz unwahrscheinlich [1]).

Aus dem gefundenen Grenzwert für Cyanoformnatrium bei 25° kann, da die Leitfähigkeit der neutralen Salze sich additiv aus zwei Werten zusammensetzt, von denen der eine nur vom positiven, der andere nur vom negativen Jon abhängt, durch Subtraktion der Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums bei 25° leicht die Wanderungsgeschwindigkeit des Cyanoformanions $[(CN)_2:C:CN]'$ berechnet werden. Durch Addition der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei 25° könnte dann leicht der Grenzwert für Cyanoform bei dieser Temperatur und mit Hülfe des Temperaturcoefficienten der bei 0° nach der Formel von *Kohlrausch* ermittelt werden.

Allein die genaue Berechnung des Grenzwertes für Isocyanoform und, was damit zusammenhängt, des Dissociationsgrades ist deshalb nicht möglich, weil die grundlegende Zahl, die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, von verschiedenen Autoren stark abweichend gefunden wurde. So hat *Ostwald* bekanntlich a' für H' bei 25° = 325 gefunden, während sich aus den Messungen von *Kohlrausch*

[1]) Vergleiche Berl. Ber. 32, 575 und Berl. Ber. 32, 628.

für dieselbe Temperatur a· zu 313,8 berechnet; aus ersterer Zahl und der Wanderungsgeschwindigkeit des Isocyanoformanions (42,2) erhält man μ_∞ für Isocyanoform = 367,2, aus letzterer = 356,0. Wie stark dies auf die Berechnung des Dissociationsgrades ($100\,m = 100.\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$) einwirkt, zeigt sich aus folgender Nebeneinanderstellung:

μ_∞ bei 25^0 = 367,2, bei 0^0 = 232,2.

v:	32	64	128	256	512	1024
100 m für 25^0:	92,5	94,4	95,6	96,6	97,2	97,6
100 m „ 0^0:	93,0	94,5	95,6	96,1	97,2	97,0.

μ_∞ bei 25^0 = 356,0, bei 0^0 225,2.

v:	32	64	128	256	512	1024
100 m bei 25^0:	95,4	97,3	98,6	99,6	100,3	100,6
100 m „ 0^0:	95,9	97,4	98,6	99,1	100,2	100,0.

Es wäre sehr wünschenswert, dass die grundlegende Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei 0^0 und 25^0 von berufener Seite einheitlich fixiert würde.

Cyanoformsilber-Ammoniak.

Löst man Cyanoformsilber in wenig heissem Ammoniak und lässt man die heiss filtrierte Lösung langsam erkalten, so scheiden sich zunächst farblose, stark glänzende Krystalle ab, die schon nach kurzem Liegen auf Thon ein wenig porzellanartig werden. In diesem Zustande wurden die Krystalle sofort gewogen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 6,31 pCt., da 0,2932 g Substanz 0,0185 g an Gewicht verloren.

Bezieht man den Gewichtsverlust auf Ammoniak, so hätte man zwischen folgenden Formeln zu wählen:

$(_4Ag.NC:C:(CN)_2 + 3NH_3)$. mit 6,07 % NH_3.
$(_5Ag.NC:C:(CN)_2 + 4NH_3)$. „ 6,45 % NH_3.

Isocyanoformammonium.

$(CN)_2:C:CN.NH_4$.

ist bisher noch nicht beschrieben worden. Es ist leicht zu erhalten durch Sättigung der Cyanoformzwischenschicht mit Ammoniakgas. Man giesst die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit in eine flache Schale und stellt sie zur Krystallisation in einen Exsiccator über Schwefelsäure. Nach einigem Stehen schiessen dann lange farblose Nadeln des normalen Ammoniumsalzes an. Aus der Mutterlauge können im Exsiccator abermals gut ausgebildete Krystalle erhalten werden.

Isocyanoformammonium ist leicht in Wasser und auch etwas in Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Ligroin, Essigaether, absolutem Aether, Benzol und Chloroform. Es schmilzt unter Zersetzung bei 183^0. Natronlauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak und Silbernitrat erzeugt in seiner Lösung einen Niederschlag von Cyanoformsilber.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf einer Thonplatte zunächst mit etwas Alkohol, dann mit Ligroin gewaschen und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse.

0,0773 g Substanz gaben 35,2 ccm feuchten N. bei 20^0 und 753 mm.

Berechnet für $(CN)_2:C:CN.NH_4$.: 51,90% N
Gefunden: 51,64% N.

Das Verhalten des wasserfreien Cyanoforms zu Ammoniak konnte deshalb nicht studiert werden, weil es sich in allen völlig wasserfreien Lösungsmitteln äusserst wenig löst. Aus seiner ätherischen Lösung wird durch Ammoniak das sofort zu erwähnende Ammoniakadditionsprodukt gefällt.

Ammoniakanlagerungsprodukt des Isocyanoformammoniums.

Obiges völlig normale Salz, das Isocyanoformammonium, hat nur deswegen ein gewisses Interesse, weil es unter geeigneten Bedingungen ein flüssiges Ammoniakadditionsprodukt bildet. Beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak verwandelt sich nämlich das trockene Salz unter positiver Wärmetönung in ein dickes, farbloses Oel, das an der Luft sehr rasch wieder unter Ammoniakverlust und Regeneration des ursprünglichen Salzes erstarrt.

Um die Menge des angelagerten Ammoniaks zu bestimmen, wurden 0,3782 g Ammoniumsalz in einem mit Zu- und Ableitungsröhren versehenen Kölbchen mit trockenem Ammoniak behandelt, wobei, wie bereits bemerkt, Wärme entbunden wurde, dann alsbald geschlossen und wiedergewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0,1235 g, also 32,7 pCt., während der Formel $[(CN)_2:C:CN.NH_4 + 2NH_3]$ 31,5 pCt. Ammoniak entsprechen würden. Obige Formel ist damit wohl genügend sicher gestellt. Cyanoformammonium zeigt mithin bezüglich der Ammoniakadditionsfähigkeit Analogie mit dem Ammonium-

nitrat, das bekanntlich[1]) ebenfalls eine flüssige Verbindung mit Ammoniak giebt.

Das Ammoniakanlagerungsprodukt ist nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig. Die Rückbildung des normalen Salzes resp. der Rückgang der anfänglich beobachteten Gewichtszunahme wurde genau verfolgt, bis wieder völlige Gewichtskonstanz eingetreten war. Der Rückstand erwies sich als reines Isocyanoformammonium. Die nachstehende Tabelle soll ein Bild von dem Verlauf der Umwandlung geben.

Beobachtete Gewichtszunahme der angewandten 0,3782 g $(CN)_2:C:CN.NH_4$.	Gewichtszunahme berechnet auf das Molekulargewicht 108,21 des $(CN)_2:C:CN.NH_4$.	Zeit nach Darstellung vor erster Wägung.	Zeit nach Darstellung nach letzter Wägung.	Aufbewahrung. Art.	Aufbewahrung. Ort.	Aggregatszustand.
0,1235	35,34	sofort.	—	verschloss.	—	flüssig.
0,1157	33,10	14 St.	14 St.	„	Wägezimmer.	„
0,0910	26,04	14,6 „	10Min. u. 1 Min. geöffnet.	„	„	beg. oberflächlich zu kryst.
0,0869	24,86	15 „	50 „	verschloss.	„	„
0,0576	16,48	21 „	6 St.	offen.	üb. H_2SO_4.	kryst.
0,0432	12,36	38 „	17 „	„	„ $CaCl_2$.	„
0,0383	10,96	43 „	5 „	„	„ „	„
0,0142	4,06	87 „	44 „	„	„ „	„
0,0092	2.63	94 „	7 „	„	„ H_2SO_4.	„
0,0000	0,00	112 „	18 „	„	„ „	„

[1]) Raoult, Compt. rend. 76,1251; Divers, Zeitschrift für phys. Chem. 26,430.

Dicyanacetimidoäthyläther.

$$(CN)_2 : CH . C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5.\end{matrix}$$

Von den *Schmidtmann*'schen sehr beständigen Alkoholverbindungen des Cyanoforms wurde die des Aethylalkohols auf saure Beschaffenheit untersucht. Die wässerige Lösung derselben ist im Unterschiede von der des Cyanoforms von völlig neutraler Reaktion. Erst beim längeren Kochen wird sie sauer, da alsdann langsam Cyanoform regeneriert wird. Der Körper wird von Ammoniak nicht gelöst, wohl aber schon von kalter Natronlauge. Aus dieser Lösung wird beim sofortigen Ansäuern die unveränderte Substanz gefällt, während nach einiger Zeit keine Fällung mehr eintritt, weil alsdann Cyanoform regeneriert worden ist, welches aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung als Cyanoformsilber gefällt und identifiziert wurde.

Analyse.

0,1621 g Substanz gaben 0,0876 g Silber.

Berechnet für $(CN)_2 : C : CNAg.$: 54,48 % Ag.
Gefunden: 54,04 % Ag.

Zweifellos gehört dieses Alkoholanlagerungsprodukt in die Gruppe der Imidoäther, da seine sämtlichen Eigenschaften mit seiner Auffassung als Dicyanacetimidoäthyläther übereinstimmen. Durch Ersatz des Imidwasserstoffes bildet er unbeständige Salze, die stark hydrolytisch gespalten sind; er ist dabei aber ebensowenig eine eigentliche Säure wie das

ebenfalls nur zwei Cyangruppen enthaltende Methylencyanid. Erst wenn durch Wiederabspaltung des Alkohols die dritte Cyangruppe wieder hergestellt ist, tritt die eigentliche Säure, das Isocyanoform, auf.

Methylcyanoform (Tricyanäthan).

$CH_3 . C : (CN)_3$.

Cyanoformnatrium reagiert gar nicht, Cyanoformsilber erst bei höherer Temperatur mit Jodmethyl.

Cyanoformsilber wird im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl und etwas absolutem Aether zehn Stunden lang bei 75^0 digeriert. Die von den Silbersalzen abfiltrierte Flüssigkeit muss wegen der Flüchtigkeit des Methylcyanoforms sehr rasch verarbeitet werden und zwar wird der Aether und das überschüssige Jodmethyl am besten nicht durch Destillation, sondern durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes auf die in einer flachen Schale befindliche Lösung möglichst rasch entfernt. Durch die hierbei erzeugte Kälte und die Kürze der Operationsdauer wird dem Verdampfen des Methylcyanoforms am erfolgreichsten entgegengewirkt. Es verflüchtigt sich indessen auch so teilweise, denn die Aetherdämpfe reizen ausserordentlich stark zu Thränen. Der Verdampfungsrückstand stellt lange schwach gelbliche Nadeln dar, die auch noch nach dem Abpressen und Abwaschen mit Ligroin gelblich bleiben und erst durch nochmaliges Lösen in Aether und Verdunsten — allerdings unter erheblichem Verlust — fast farblos erhalten werden, während sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich erhöht. Andere Reinigungsversuche waren

wegen der bedeutenden Löslichkeit, Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit erfolglos.

Zur Analyse ist die Substanz kurze Zeit über Schwefelsäure zu trocknen.

Analysen.

0,0871 g Substanz gaben 30,9 ccm feuchten N. bei 21^0 und 747 mm.

0,1080 g Substanz gaben 0,0372 g H_2O. und 0,2269 g CO_2.

Berechnet für $CH_3.C(CN)_3$.:	Gefunden:
57,07 % C.	57,30 % C.
2,87 % H.	3,85 % H.
40,06 % N.	39,95 % N.

Die Ausbeute an Methylcyanoform ist äusserst gering, sie beträgt trotz vielfacher Variation des Darstellungsmodus kaum mehr als 10 pCt. der berechneten. Das findet vielleicht seine Erklärung durch die leichte Flüchtigkeit des Körpers an und für sich, sowie auch in ätherischer Lösung.

Methylcyanoform schmilzt bei 93^0,5 und sublimiert beim sehr vorsichtigen Erhitzen in schönen, langen, farblosen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Es ist in allen organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich, jedoch im Gegensatz zum Cyanoform nicht löslich in Wasser. Mit Wasserdampf ist es nur zum kleinsten Teil unverändert flüchtig; die Hauptmenge erleidet eine Zersetzung und zwar wohl primär nach der im allgemeinen Teil angegebenen Gleichung in Aethylidencyanid und Cyansäure. Es lassen sich nämlich beim Kochen mit Wasser Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, die Zersetzungsprodukte der Cyansäure,

nachweisen. Der durch Abdampfen konzentrierte Rückstand erstarrte über Schwefelsäure langsam zu einer leicht zerfliesslichen Krystallmasse, die unscharf zwischen 60° und 65° schmolz. Obgleich dieselbe wegen der schwierigen Beschaffung von genügenden Mengen Ausgangsmaterial nicht näher untersucht werden konnte, so erinnert sie doch in ihrer Wasserlöslichkeit und neutralen Reaktion sehr an das Methylencyanid, dürfte also wohl im wesentlichen aus Aethylidencyanid bestehen, umsomehr als das analoge Benzylcyanoform hierbei wirklich Benzylmethylencyanid liefert. Auch spricht hierfür der Umstand, dass aus Tricyanaethan durch Natron nach dem folgenden Versuche Isobernsteinsäure entsteht.

Methylcyanoform löst sich langsam und in der Kälte ohne Ammoniakentwicklung in Natronlauge; säuert man diese Lösung mit Salzsäure an, so tritt der intensiv stechende Geruch von Cyansäure auf. Beim Kochen der alkalischen Lösung entwickelt sich viel Ammoniak; wird bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt, dann angesäuert und ausgeäthert, so hinterbleiben nach dem Konzentrieren und völligen Verdunsten im Exsiccator schön weisse Krystalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 130° und alle übrigen Eigenschaften als Isobernsteinsäure erwiesen.

Benzylcyanoform (Tricyanäthylbenzol).

$C_6H_5.CH_2.C:(CN)_3$.

Während Jodmethyl auf Cyanoformsilber selbst beim Kochen nicht reagiert, wirkt Benzyljodid schon

bei gewöhnlicher Temperatur so heftig, dass zur Darstellung des Benzylesters die zuerst in einem offenen Einschmelzrohr befindliche ätherische Benzyljodidlösung in einer Kältemischung mit einem Ueberschuss von Cyanoformsilber versetzt werden muss. Nach dem Zuschmelzen des Rohres lässt man erst einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt schliesslich noch sechs Stunden im siedenden Wasserbade. Das nach dem Erkalten erhaltene ätherische Filtrat der Silbersalze, welches trotz des im Ueberschuss angewendeten Cyanoformsilbers noch äusserst heftig nach Benzyljodid riecht, hinterlässt beim Verdunsten ein teilweise erstarrendes Oel, welches nach dem Abpressen und Waschen mit Ligroin aus Chloroform in schönen, aber noch gelblichen Nadeln krystallisiert.

Die über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte.

Analysen.

0,1133 g Substanz gaben 23,6 ccm feuchten N. bei 22^0 752,7 mm.

0,0889 g Substanz ergaben 0,0389 g H_2O. und 0,2340 g CO_2.

Berechnet für $C_6H_5.CH_2.C(CN)_3$.:	Gefunden:
72,86% C.	71,80% C.
3,90% H.	4,90% H.
23,24% N.	23,44% N.

Der Fehlbetrag von mindestens 1 pCt. Kohlenstoff liess sich auch bei wiederholt frisch dargestellten Präparaten nicht verringern; dieselben zeigten im Gegenteil meist noch grössere Differenzen, während

der Wasserstoffgehalt bis auf + 0,21 pCt. herabgedrückt werden konnte.

Benzylcyanoform schmilzt ohne Zersetzung bei 138°, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, sublimiert aber beim vorsichtigen Erhitzen. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln — auch in heissem Ligroin — löslich, unlöslich dagegen selbst in heissem Wasser.

Gegen heisses Wasser ist Tricyanäthylbenzol also beständiger als Methylcyanoform, indessen tritt die analoge Reaktion, nämlich Abspaltung einer Cyangruppe als Cyansäure, in alkoholischer Lösung ein. Man braucht diese unter Erwärmen bereitete Lösung nur bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit lose verschlossen stehen zu lassen, um bei dieser sehr langsamen Verdunstung grosse, farblose, tafelförmige Krystalle zu erhalten. Die bräunlich gelbe Mutterlauge giebt nach langem Stehen abermals eine farblose Krystallisation. Der abgeschiedene Körper erwies sich als reines

Benzylmalonitril.

$C_6H_5.CH_2.CH:(CN)_2$.

Analysen.

0,1140 g Substanz gaben 17,7 ccm feuchten N. bei 15°,5 und 755,7 mm.

0,0891 g Substanz gaben 0,0420 g H_2O.

0,0723 g Substanz gaben 0,2039 g CO_2.

Berechnet für $C_6H_5.CH_2.CH:(CN)_2$.:	Gefunden:
76,85 % C.	76,93 % C.
5,17 % H.	5,27 % H.
17,98 % N.	18,13 % N.

Benzylmalonitril reagiert neutral, schmilzt unzersetzt bei 78—79° und ist in Alkohol und warmen Aether löslich, unlöslich dagegen in Wasser. Beim Kochen von Benzylmalonitril wie auch von Benzylcyanoform mit Natronlauge bildet sich unter Ammoniakentwicklung Benzylmalonsäure. Diese wurde isoliert und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol durch den Schmelzpunkt 117°,5 identifiziert.

Die Versuche, durch Einwirkung von Jodcyan auf Cyanoformsilber zum Tetracyankohlenstoff zu gelangen, verliefen ebenso resultatlos wie die, welche *Schmidtmann* mit Chlorcyan angestellt hatte.

Anhang.

Einige Versuche über die Salzbildungsfähigkeit und saure Natur des Cyanamids und seiner Verwandten ergaben wenig Bemerkenswertes, namentlich nicht mit Bezug auf die Frage, ob etwa bei der Salzbildung intramolekulare Umlagerungen erfolgen.

Cyanamid reagiert neutral, sein Mononatriumsalz dagegen stark alkalisch. Wegen der weitgehenden Hydrolyse dieses Salzes lässt sich Cyanamid nicht titrieren.

Dasselbe gilt vom sogenannten Dicyandiamid, dem Cyanguanidin, und dem Tricyantriamid.

Phenylcyanamid dagegen reagiert gegen Lackmus, nicht aber gegen Methylorange, sehr schwach sauer und lässt sich mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator scharf titrieren, wobei jedoch die Rötung des Phenolphtaleïns schon nach Hinzufügen von $^2/_3$ der berechneten Menge Alkali auftritt. Es existiert also in wässeriger Lösung das neutral reagierende Salz:

$$[(C_6H_5 \cdot NNa \cdot CN.)_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot CN.].$$

Phenylcyanamidkalium,
$C_6H_5 \cdot NK \cdot CN.$,

wird aus den miteinander vermischten, absolut alkoholischen Lösungen der Komponenten durch Aether als weisser Niederschlag von sehr stark alkalischer Reaktion gefällt.

Analyse.

0,2438 g Substanz gaben 0,1329 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5.NK.CN.$: 25,04 % K.
Gefunden: 24.47 % K.

LEBENSLAUF.

Ich, Gustav Osswald, bin geboren zu Zabrze (Ober-Schlesien) am 31. Oktober 1873 als Sohn des Uhrmachers Reinhold Osswald und dessen Frau Ottilie, geb. Magiera. Ich bin katholischer Konfession.

Meine Vorbildung erhielt ich von Ostern 1884 ab auf dem humanistischen Gymnasium zu Pless O./S., welches ich Ostern 1890 mit dem Zeugnis der Berechtigung zum einjährigfreiwilligen Dienst verliess, um mich der Pharmacie zu widmen.

Am 29. März 1893 bestand ich die Apothekergehülfenprüfung. Im April 1896 bezog ich die Universität Breslau und bestand hier am 4. November 1897 die pharmaceutische Staatsprüfung. Hernach widmete ich mich im besondern dem Studium der Chemie.

Im Wintersemester 1897/98 war ich wieder an der Universität Breslau immatrikuliert und veröffentlichte eine unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. B. Ahrens ausgeführte Arbeit[1]: Versuche zur Entfuselung des Spiritus auf elektrolytischem Wege. Von Frühjahr 1898 ab setzte ich meine Studien an der Universität Würzburg fort und bestand am 6. Mai die Verbandsprüfung.

[1]) Zeitschrift für Spiritusindustrie 21,116.

Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch arbeitete ich sodann im chemischen Laboratorium bis Oktober 1899. Seit dieser Zeit bekleide ich die Assistentenstelle bei Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus am chemischen Institut der Universität Würzburg.

Die mündliche Doktor-Prüfung bestand ich am 21. Dezember 1899.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

in Breslau: Dr. F. B. Ahrens, Dr. H. Cohn, Dr. Hirt, Geheimrat Dr. Ladenburg, Geheimrat Dr. O. E. Meyer, Dr. Mez, Dr. Pax, Geheimrat Dr. Th. Poleck.

in Würzburg: Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Reitzenstein, Geheimrat Dr. v. Röntgen, Dr. Tafel.

Ich arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren:

in Breslau: Dr. F. B. Ahrens, Dr. Mez, Dr. Pax, Geheimrat Dr. Poleck.

in Würzburg: Dr. Hantzsch, Geheimrat Dr. v. Röntgen.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.